Autorenkollektiv
unter Leitung von Major Dipl.-Chem. Siegfried Franke

Lehrbuch der Militärchemie

Band 1

Entwicklung der chemischen Kriegführung
Chemie der Kampfstoffe

2., überarbeitete Auflage
Mit 98 Tabellen und 35 Bildern

Militärverlag der Deutschen Demokratischen Republik

Als Lehrbuch an den Hochschuleinrichtungen
der Nationalen Volksarmee
der Deutschen Demokratischen Republik eingeführt

Autor: Major Dipl.-Chem. Siegfried Franke

Redaktionsschluß: 15.3.1976
2., überarb. Auflage · 4. bis 7. Tausend
© Militärverlag der Deutschen Demokratischen Republik (VEB) – Berlin, 1977
Cheflektorat Militärliteratur
Lizenz-Nr. 5
LSV: 0554
Lektor: Oberstleutnant Dipl.-Päd. Manfred Ritter
Gesamtgestaltung: Günter Molinski
Zeichnungen: Eva-Maria Gerwinski
Hersteller: Hannelore Lorenz
Vorauskorrektor: Henry Martens
Korrektor: Rita Abraham
Printed in the German Democratic Republic
Gesamtherstellung: Offizin Andersen Nexö, Graphischer Großbetrieb
Leipzig, III/18/38
Bestell-Nr.: 7450586
DDR 32, M

Inhaltsübersicht

Vorwort

Die Entwicklung der chemischen Kriegführung

1. Vorgeschichte 15
2. Der erste Weltkrieg (1914–1918) 21
3. Zwischen den Weltkriegen und der zweite Weltkrieg (1918–1945) ... 35
4. Nach dem zweiten Weltkrieg (1945–1975) 51

Chemie der Kampfstoffe

5. Allgemeine Eigenschaften chemischer Kampfstoffe 73
6. Einteilung chemischer Kampfstoffe 125
7. Reizerregende Kampfstoffe 135
8. Psychotoxische Kampfstoffe 199
9. Hautschädigende Kampfstoffe 245
10. Lungenschädigende Kampfstoffe 331
11. Allgemeingiftige Kampfstoffe 351
12. Nervenschädigende phosphororganische Kampfstoffe 375
13. Toxinkampfstoffe 479

Vorwort

Die deutschen Imperialisten führten im ersten Weltkrieg mit dem Einsatz chemischer Kampfstoffe als neue Waffe ein Massenvernichtungsmittel ein, das seitdem ständig weiterentwickelt und vervollkommnet wurde. Die Untersuchungen der UNO, der Weltgesundheitsorganisation, des Stockholmer Internationalen Instituts für Friedensforschung (SIPRI) und anderer sich um die Abrüstung und um ein Verbot der Massenvernichtungsmittel bemühenden Institutionen und Organisationen bestätigen, daß sich die Gefahren durch eine mögliche chemische Kriegführung seitdem und gegenwärtig beträchtlich erhöht haben.

In den imperialistischen Ländern fand man neue, hochtoxische Substanzen, die aus Geheimhaltungsgründen nicht alle der Öffentlichkeit bekannt werden. Die in den imperialistischen Staaten systematisch betriebene militärchemische Forschung verfolgt weiterhin das Ziel, noch nicht bekannte toxische Mittel zu finden, um sie als Waffe verwendbar zu machen.

Solange die Gefahr imperialistischer Aggressionen nicht gebannt ist, solange muß mit der Möglichkeit des Einsatzes chemischer Massenvernichtungsmittel durch die imperialistischen Armeen gerechnet werden. Das erfordert eine allseitige hohe Verteidigungsbereitschaft. Die Bände 1 und 2 des «Lehrbuchs der Militärchemie» sollen allen, die sich zum Schutz des sozialistischen Vaterlands während ihres Studiums oder in ihrem Arbeitsbereich mit militärchemischen Problemen beschäftigen, ein Grundlagen- und Nachschlagewerk sein. Es ist nicht ihr Anliegen, die Gesamtproblematik der chemischen Kriegführung zu behandeln; deshalb wurden die Mittel und Methoden des Schutzes vor chemischen Kampfstoffen sowie die der Anwendung chemischer Kampfstoffe durch die imperialistischen Armeen, die Pharmakologie und Klinik chemischer Kampfstoffe nicht ausführlich beschrieben.

In den beiden Bänden des Lehrbuchs werden die physikalischen, chemischen und toxischen Eigenschaften der chemischen Kampfstoffe und der militärisch verwertbaren Giftstoffe beschrieben. Sie befassen sich mit den theoretischen Grundlagen ihrer Entgiftung und mit ihrer Analytik. Zugunsten wichtigerer Probleme wurde in der zweiten Auflage auf eine ausführliche Darlegung der Herstellung der chemischen Kampfstoffe verzichtet. Deshalb wurden auch Inhalt und Umfang des Stoffes auf eine für den Schutz vor chemischen Kampfstoffen zutreffende militärchemische Allgemeinbildung orientiert.

Das Studium des Stoffes setzt Grundkenntnisse der anorganischen und organischen Chemie voraus. Im Hinblick auf die zweckverbundene Zielstellung des Lehrbuchs wurden notwendige allgemeintheoretische sowie chemisch-physikalische Erörterungen auf ein für das Verständnis erforderliches Maß beschränkt. Sie dürften den «Chemikern» unter den Lesern bekannt sein, sollen aber dem chemisch weniger Vorgebildeten das Studium erleichtern und Anregungen für ein vertiefendes Studium sein. Den Letztgenannten wird besonders das Durcharbeiten der allgemeinen Abschnitte zu den einzelnen Teilen und der allgemeinen Grundlagen der chemischen Entgiftung empfohlen.

Die Bände 1 und 2 des Lehrbuchs der Militärchemie wurden für die zweite Auflage in den meisten Kapiteln völlig neu bearbeitet. Alle speziellen und spezifischen Angaben stammen aus der offen zugänglichen Literatur. So entsprechen die Toxizitätsangaben denen, die in den Berichten der vorgenannten Institutionen und Organisationen angegeben sind. Auf detaillierte Literaturstellen wurde verzichtet, dafür werden aber Literaturhinweise zu den einzelnen Kapiteln gegeben, die ein weiteres Studium ermöglichen. Keineswegs kann das Lehrbuch in diesem Fall wie auch inhaltlich Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

Es sei allen denen gedankt, die durch ihre wertvollen Hinweise an der vorliegenden Auflage mitgewirkt haben. Besonderer Dank gebührt dem Genossen Oberstleutnant Ing.-Chem. Erich Haase für die gewissenhafte Durchsicht des Manuskripts.

Dank dem Militärverlag der Deutschen Demokratischen Republik für die Unterstützung bei der Herausgabe der zweiten Auflage, die allen Studierenden und Interessierten eine gute Unterstützung bei der Lösung ihrer Aufgaben im Rahmen der Landesverteidigung geben wird.

Görlitz, Juni 1975

Siegfried Franke

Die Entwicklung der chemischen Kriegführung

Seit über sechzig Jahren gehören die chemischen Kampfstoffe zum Bestand der Bewaffnung der imperialistischen Armeen. Die Einführung der chemischen Waffe im ersten Weltkrieg erzwang gewaltsame Änderungen und Umwälzungen im Militärwesen. Ihre wachsende Wirksamkeit und ihre massenvernichtende Wirkung zwingen zu ständigen Neuorientierungen in den strategischen und taktischen Fragen. Die chemische Waffe hat durch ihre Vervollkommnung immer mehr an Bedeutung gewonnen. Sie ist, was ihre Einsatzmöglichkeiten und ihre materielle Vielfältigkeit betrifft, in einigen Fällen den Kernwaffen überlegen.

Die Entwicklung auf dem Gebiet der Kernwaffen wird im wesentlichen als abgeschlossen betrachtet. Das trifft auf die Entwicklung der chemischen Kriegführung nicht zu. Seit Jahrzehnten betreiben die imperialistischen Staaten die militärchemische und -toxikologische Forschung mit dem Ziel, chemische Massenvernichtungsmittel mit besseren Kampfeigenschaften zu finden und diese in ihre Bewaffnung aufzunehmen. Die Intensivierung dieser Bestrebungen nahm zu, nachdem die Sowjetunion das Kernwaffenmonopol gebrochen hatte. Angesichts der fortschreitenden internationalen Eindämmung und Ächtung der Kernwaffen wuchs das Interesse der imperialistischen Militärs an einer verstärkten militärchemischen Rüstung. Sie ist heute fester Bestandteil des Wettrüstens und dient der unvermindert fortgesetzten materiellen Kriegsvorbereitung des Imperialismus, um alle Aggressionsvarianten gegen den Sozialismus militärisch abzusichern.

Die gegenwärtig bekanntgewordenen Tatsachen über das Ausmaß der militärchemischen Rüstung in den imperialistischen Staaten verbieten kategorisch jegliche Unterschätzungen im Interesse der Verteidigungsbereitschaft.

Die in den letzten zwei Jahrzehnten in den imperialistischen Staaten für den militärischen Einsatz entwickelten hochtoxischen Giftstoffe, die Herstellung und Einlagerung derartiger Gifte stellen eine ernsthafte Gefahr für die Menschheit dar und beunruhigen mit Recht die Weltöffentlichkeit.

Die Anwendung chemischer Mittel im Kriege begann schon vor der vormonopolistischen Periode des Kapitalismus und läßt sich bis in das Altertum zurück verfolgen. Aber erst die industrielle Entwicklung am Ende des vergangenen Jahrhunderts und der gewaltige Aufschwung der chemischen Industrie schufen die Möglichkeit eines Masseneinsatzes von synthetisch hergestellten Giftstoffen.

Die Entwicklung der chemischen Kriegführung beginnt mit der Einführung der chemischen Waffe in der Anfangsperiode des ersten Weltkriegs 1914 bis 1918. In dieser Zeit begann die systematische Suche nach militärisch geeigneten, physiologisch wirksamen chemischen Verbindungen. Es entstanden die ersten Programme für den Einsatz chemischer Kampfstoffe im Angriff und in der Verteidigung. Sie wurden für eine Vielzahl von toxischen Substanzen aufgestellt und im Gefecht praktisch erprobt. Meist verwendete man Chemikalien, die bereits seit langem bekannt waren. Erst gegen Ende des Krieges stellte man bisher nicht bekannte Verbindungen als Kampfstoffe her.

Seit dem ersten Weltkrieg wurden in allen chemisch-industriell entwickelten Ländern Tausende von Verbindungen neu synthetisiert und militärchemisch untersucht. Die Tendenz des ersten Weltkriegs, die chemischen Angriffe wirksamer zu gestalten, sie überraschender durchzuführen, konnte erst durch die Verbesserung der technischen Anwendungsmittel, durch die Einführung motorisierter chemischer Einheiten sowie durch die schnelle Entwicklung der Luftstreitkräfte realisiert werden. Die schrittweise Automatisierung der chemischen Industrie schuf auch die Möglichkeiten für eine erhöhte Kampfstoffproduktion und führte zu größerer Sicherheit in den kampfstoffproduzierenden Betrieben. In der Zeit zwischen den Weltkriegen waren im Ergebnis fieberhafter imperialistischer Bestrebungen alle Voraussetzungen gegeben, um chemische Kampfstoffe aus der Luft im Hinterland des Gegners zur Tötung oder Schädigung der ungeschützten Zivilbevölkerung einzusetzen. Es gehörte in den imperialistischen Staaten mit zu den Vorbereitungen des zweiten Weltkriegs, die Wirksamkeit der Kampfstoffe durch andere Verbindungstypen zu erhöhen. Die Herstellung der hochtoxischen organischen Phosphorverbindungen vor und während des zweiten Weltkriegs ließ neue Momente in der chemischen Kriegführung aufkommen.

Die Zeit nach dem zweiten Weltkrieg wird durch die Einführung spezieller phosphororganischer Verbindungen als Kampfstoffe in die Struktur der Bewaffnung imperialistischer Armeen sowie durch ihren möglichen Einsatz in bekannten Einsatzmitteln, besonders aber durch Kurz- und Mittelstreckenraketen bestimmt. Der chemischen Waffe kam in dieser Zeit wegen der Entwicklung der Kernwaffen eine scheinbar geringere Bedeutung zu. Dennoch stieg zu dieser Zeit in den imperialistischen Staaten die Kampfstoffproduktion, und die militärchemische Forschung wurde intensiviert.

Die Weiterentwicklung der chemischen Waffe in den imperialistischen Staaten in jüngster Zeit zeigt, daß dem Einsatz chemischer Kampf- und Giftstoffe in einem Krieg große Bedeutung zukommen wird. Die Bestrebungen einiger kapitalistischer Staaten, die chemischen Kampfstoffe zu konventionellen Waffen zu erklären oder einem Verbot ihrer Produktion, Lagerung und Anwendung nicht oder nur unter bestimmten Bedingungen zuzustimmen, steht in unmittelbarer Beziehung mit der Schaffung neuer Waffensysteme zur Verbesserung der Wirksamkeit chemischer Kampfstoffe und zur Verschleierung ihrer militärchemischen Rüstung. Die Gefahr einer chemischen Kriegführung geht selbst von industriell schwach entwickelten imperialistischen Ländern aus, die ernst zu nehmende Mengen Kampfstoffe herstellen können.

Auf der Suche nach wirksameren chemischen Massenvernichtungsmitteln mißbraucht der Imperialismus die neuesten wissenschaftlichen Erkenntnisse. Unter Ausnutzung der Ergebnisse der modernen Enzymologie, Biochemie, Pharmakologie, Toxikologie und anderer Naturwissenschaften werden viele Substanzen als mögliche Kampfmittel in Erwägung gezogen und für die militärchemische und -toxikologische Forschung her- und bereitgestellt. Hierbei handelt es sich immer mehr um natürliche Giftstoffe oder um ihre synthetischen analogen Verbindungen, für die man nach geeigneten industriellen Produktionsverfahren sucht.

In einem möglichen Krieg können durch die imperialistischen Armeen hochwirksame synthetische oder natürliche Giftstoffe sowohl im Gefecht als auch im Hinterland zur Tötung oder zur zeitweiligen Handlungsunfähigmachung zum Einsatz kommen. Die chemische Waffe wird zu einem Kampfmittel, das zur Lösung taktischer, operativer und strategischer Aufgaben in globalen und lokalen Kriegen eingesetzt werden kann.

1. Vorgeschichte

Die Anwendung giftiger Stoffe bei kriegerischen Auseinandersetzungen ist so alt wie die Menschen wissen, daß es derartige Stoffe gibt. Waren es zu Beginn natürliche, vor allem in Pflanzen vorkommende Verbindungen, die als Pfeilgifte oder zur Vergiftung von Speerspitzen dienten, so erkannte man später, daß bei der Verbrennung organischer und mineralischer Stoffe unangenehm wirkende Dämpfe und Rauch entstanden, die die kriegerischen Handlungen des Gegners beeinträchtigten.

Die ersten schriftlich festgehaltenen Empfehlungen gehen auf SEXTUS JULIUS AFRICANUS (230 n.u.Z.) zurück. Er lehrte die Vergiftung von Wein, Lebensmitteln, Brunnen und der Luft, um den Feind zu vernichten. Die gefürchteten «griechischen Feuer» sind nach seiner Beschreibung Gemische aus gleichen Teilen Schwefel, Salpeter und eines Pyrits, die mit Pech, Erd- und Pflanzenölen unter Zusatz von Kochsalz oder gebranntem Kalk zu einer Masse verrührt wurden. Sie besaßen eine stark reizende, erstickende und eine brandstiftende Wirkung. Tausend Jahre später wurde in einem arabischen Kriegsbuch die Verbrennung von opium- und arsenhaltigen Stoffen zur Einschläferung bzw. zur Vergiftung des Feindes empfohlen. In der folgenden Zeit findet man viele solcher Vorschläge. Im wesentlichen empfehlen sie die Anwendung von Arsenik und übelriechenden «Dünsten». Die Anwendung der Gifte gegen Andersgläubige wurde von den Verfassern gerechtfertigt. Keineswegs sollten aber diese Stoffe durch Christen gegen Christen angewendet werden.

In seiner Schrift «Teutschlands Wohlfahrt», sechster und letzter Teil, die JOHANN RUDOLF GLAUBER 1661 herausgab und in der er die Anwendung seiner «Salizylister» oder «Nasse Feuer» (Salz- und Salpetersäure) als «blindmachende Nebel» empfahl, findet man eine analoge Konzeption, wie sie heute in ähnlicher Form von einigen amerikanischen Militärexperten vertreten wird: «Diese meine Invention tötet niemand und überwindet dennoch die Feinde. Wenn dann die Feinde überwunden und noch lebendig gefangen sind, so könnte man dieselben zur Arbeit antreiben und meines Erachtens mehr Nutzen davon haben, als wenn sie totgeschlagen würden.» Er unterließ es, in seiner Schrift taktische Ratschläge zu geben. Die wohl erste brauchbare Schrift über den taktischen Einsatz chemischer Mittel findet man in der «Praxis Artilloriae pyrotechnicae», die von dem polnischen Artillerieoffizier CASIMIER SIEMIENOWIECZ 1660 verfaßt wurde. In ihr werden taktische Ansichten über die An-

wendung von Gift- und Reizgeschossen, von künstlichem Rauch und Nebel unter Berücksichtigung der meteorologischen Verhältnisse entwickelt.
Obwohl nach dieser Zeit das Artilleriewesen immer mehr verbessert wurde, erfuhr die Anwendung chemischer Mittel offenbar keine fördernde Entwicklung. Der russische Generalfeldzeugmeister P. J. Schuwalow führte 1757 die sogenannten «Einhörner» ein: neue Geschütze, mit denen verschiedene Geschoßarten verschossen werden konnten, neben Kartätschen, Sprenggranaten u. a. auch Brandgeschosse. Jedoch die Möglichkeit der artilleristischen Anwendung von Brandmitteln wurde mangels geeigneter Füllungen und Zündungen nur unbedeutend genutzt.
Erst die grundlegenden Veränderungen der Produktionsbedingungen auf der Grundlage der chemischen und physikalischen Erkenntnisse, der Übergang von der handwerklichen zur industriellen Produktion und die Möglichkeit, größere Mengen bereits bekannter Giftstoffe herzustellen, ließ den Gedanken eines Krieges mit Giftstoffen wieder aufkommen. Dieser konnte auch zu Beginn des 19. Jahrhunderts auf Grund des Fehlens einer ausgesprochenen chemischen Industrie nicht ausreifen. Erst die politischen und ökonomischen Veränderungen um die Mitte des 19. Jahrhunderts, mit denen die bürgerlich-kapitalistischen Systeme die Vorherrschaft einnahmen, ließ ein Anwachsen der chemischen Industrie zu.
In dieser Zeit schlug man mehrfach die militärische Anwendung der von Scheele 1782 hergestellten Blausäure vor. Es sollten auch Geschosse mit dem reizerregenden Alkaloid Veratrin oder mit arsenhaltigen Verbindungen, unter anderem mit Kakodyl, gefüllt werden. 1862 empfahl Doughty die Verwendung mit Chlorgas gefüllter Granaten gegen die Truppen der Südstaaten im amerikanischen Bürgerkrieg. Der französische General Cavaignac ließ im Kolonialkrieg gegen das marokkanische Volk, gegen einen Araberstamm giftige Nebel einsetzen. In einem Berglabyrinth wurden 1845 im französisch-algerischen Krieg über tausend Kabylen von den Franzosen durch Rauch getötet. Während die Masse der Bevölkerung in Paris gegen diese unmenschliche Kriegführung öffentlich protestierte, feierte man in den Salons den Initiator, den General Pelissier, als «Helden».
Im August 1855 schlug der britische Admiral Lord Dundonald in einer Denkschrift vor, die Besatzung des stark befestigten russischen Forts Malakow bei Sewastopol durch Abbrennen von Schwefel zu vertreiben. Er hielt 400 bis 500 Tonnen Schwefel und 2000 Tonnen Koks ausreichend für die Realisierung seines Planes. Er empfahl zugleich, den Professor Faraday für die genaueren Berechnungen der erforderlichen Masseverhältnisse in die Vorbereitung mit einzubeziehen. Dieser Plan wurde, obwohl organisatorisch schon vorbereitet, nicht ausgeführt, weil man militärischerseits an einen Erfolg nicht glaubte und auch in britischen Regierungskreisen noch eine gewisse Skepsis gegen diese Art der Kriegführung bestand. Während der Zeit des Krimkrieges entwarf und entwickelte man in Großbritannien verschiedene Modelle von Gasgeschossen. Alle diese Arbeiten wurden geheimgehalten. Der Dundonald-Plan wurde erst 1908 zufällig bekannt.
J. Stenhouse, der 1848 das lungenschädigende und stark augenreizende Trichlornitro-

methan (Chlorpikrin) synthetisierte, hielt im Frühjahr 1854 vor der «Königlich Schottischen Gesellschaft für Wissenschaften und Künste» einen Vortrag über den von ihm konstruierten Holzkohle-Respirator, den ersten Vorläufer der Schutzmaske. Die Forderungen nach einem Gasschutz wurden nicht nur von ziviler, sondern hauptsächlich von militärischer Seite gestellt.

Die oft geäußerten Vermutungen, daß in den Kolonialkriegen durch Artilleriemunition Giftstoffe zum Einsatz kamen, sind kaum zu ignorieren, da zur Vergiftung von Quellen, Wasserläufen, Brunnen, Nahrungsmitteln und dergleichen die verschiedensten Giftstoffe benutzt wurden. Die skrupellose Verwendung von Giftstoffen zur Vernichtung und zur Unterdrückung der einheimischen Bewohner der kolonisierten Gebiete wurde damals allgemein gebilligt.

In gewissen Kreisen gab es Bedenken gegen eine solche Kriegführung zwischen den kapitalistischen Staaten selbst. Diese Bedenken entstanden aber nur zum Teil aus ehrlichen und humanistischen Gefühlen. Keinesfalls darf die ungleichmäßige Entwicklung der chemischen Industrie in den einzelnen Ländern außer acht gelassen werden. Dadurch hätte es bei einem Krieg mit Giftstoffen für diesen oder jenen Staat gewisse Vor- bzw. Nachteile gegeben.

Deutschland, das zu dieser Zeit in der technischen Entwicklung hinter England stand, überholte in der wirtschaftlichen Leistungsfähigkeit die englische chemische Industrie und übernahm zur Jahrhundertwende die Führungsrolle. Große Erfahrungen wurden auf technologischem Gebiet, beim Aufbau der Kali-, Sprengstoff- und Teerfarbenindustrie gesammelt, die später die Grundlage für die großtechnische Herstellung chemischer Kampfstoffe wurde.

Die Gefahr möglicher Kriege mit Giftstoffen wurde allseits erkannt. Die ersten internationalen Beratungen (Brüssel, 1874) zu kriegsrechtlichen Problemen beschäftigten sich unter anderem auch mit der Wahl der Mittel zur Schädigung des Gegners, dabei spielte die Verwendung von «Giften und vergifteten Waffen» bei kriegerischen Auseinandersetzungen eine nicht untergeordnete Rolle. Obwohl die Brüsseler Konferenz ohne einen internationalen Vertrag abschloß, wurde doch die mögliche Kriegführung mit Giften Gegenstand diplomatischer Verhandlungen zur Vorbereitung von Vorschlägen für ein internationales Kriegsrecht.

Auf den Haager Friedenskonferenzen 1899 und 1907, die in Fortsetzung der Brüsseler Konferenz über die «Einschränkung und Humanisierung des hemmungslosen Landkrieges» berieten, nahmen die Beratungen über die Entwicklung der chemischen Waffe einen breiten Raum ein. Es zeigte sich bei diesen Konferenzen, daß einige Vertreter keineswegs gewillt waren, den Bestrebungen nach einem Verbot derartiger Waffen nachzugeben.

Der amerikanische Vertreter A. H. Mahan vertrat unter anderem die Meinung, daß es übereilt sei, eine Waffe zu verdammen, ohne daß man sie überhaupt in ihrer Wirkung und in ihrer Art kennengelernt hätte. Er vertrat die offizielle Auffassung, daß alle neuen Kriegsmittel zunächst als barbarisch deklariert und dann doch eingeführt werden.

Die «Haager Landkriegsordnung» vom 18. 10. 1907 wurde von fast allen europäischen Staaten unterschrieben und ratifiziert. Im Artikel 23 wird die Anwendung chemischer Kampfmittel mit Giftwirkung verboten:

«Abgesehen von den durch Sonderverträge aufgestellten Verboten ist namentlich untersagt:

a) die Verwendung von Giften oder vergifteten Waffen;

b) die Verwendung von Waffen, Geschossen und Stoffen, die geeignet sind, unnötige Leiden zu verursachen;

c) die Verwendung von Geschossen, deren einziger Zweck ist, giftige oder erstickende Gase zu verbreiten. Die Splitterwirkung muß immer die Giftwirkung übertreffen.»

Diese diplomatischen Verhandlungen fanden zu einer Zeit statt, in der die Aufteilung der Welt zwischen den imperialistischen Staaten beendet war und der deutsche Imperialismus eine gewaltsame Neuaufteilung der Welt vorbereitete.

Obwohl die deutschen Vertreter die Landkriegsordnung mit unterschrieben, begann man in Deutschland innerhalb der gesamten Kriegsvorbereitungen mit der Vorbereitung eines chemischen Krieges. Die deutsche chemische Industrie war die in der Welt am weitesten entwickelte. Der ungeheure Aufschwung der Teerfarbenindustrie, die zur Schule der industriellen Chemie in Deutschland wurde, war der Ursprung der technisch und wirtschaftlich besten Verfahren für die Herstellung wichtiger Grundchemikalien (Kontaktschwefelsäure, Essigsäure, Chlorwasserstoff, Chlor, Stickstoffdünger, Methanol, Treibstoffe usw.).

Die Voraussetzungen für eine kriegschemische Rüstung waren in keinem Land so gegeben wie in Deutschland. Auf allen Gebieten der naturwissenschaftlichen Forschung sammelte man ständig neue Erkenntnisse, was nicht mehr die Arbeit einzelner sein konnte. Mit dem Zusammenschluß der chemischen Industriewerke zu Konzernen und der Bildung von Kartellen und Syndikaten, den Vorläufern der IG-Farben, wurden Forschung und Entwicklung zentraler durchgeführt.

Das von dem Bankier KOPPEL gestiftete Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der 1910 neugegründeten Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft wurde wie andere Institute der Gesellschaft, die der Grundlagenforschung dienen sollten, vom ersten Tag ihrer Gründung an in den Dienst der Rüstung gestellt. Namhafte erstrangige Wissenschaftler bezog man in den Dienst der imperialistischen Militärpolitik ein. Professor Dr. FRITZ HABER übernahm auf Vorschlag KOPPELS die Leitung des Instituts. Eng mit ihm zusammen arbeiteten Prof. Dr. H. WIELAND, Prof. Dr. R. WILLSTÄTTER, Prof. Dr. E. FISCHER und andere.

Das Dahlemer Kaiser-Wilhelm-Institut wurde zum Zentrum der kriegschemischen Forschung in Deutschland. Die Wissenschaftler, an der Spitze F. HABER, erkannten die räuberische, unfriedliche Politik des deutschen Imperialismus nicht. Aus falschen patriotischen Gefühlen heraus machten sie sich zum Fürsprecher für die Einführung der chemischen Waffe. Die Initiatoren waren die Geldgeber, die sich als Förderer der Wissenschaften aufspielten, die diese Forschungszentren gründeten und finanzierten und damit die Wissenschaftler zum Sprachrohr ihrer versteckten Interessen machten.

Dozierte schon 1887 Prof. A. BAYER an der Münchner Universität über den möglichen militärischen Wert tränenerzeugender chemischer Verbindungen, so veranlaßte F. HABER im Namen der deutschen chemischen Großindustrie, im Namen der BASF, der Farbenfabriken Bayer AG und der Farbwerke Hoechst die deutschen Generale, die Haager Konvention zu ignorieren und die chemische Waffe bereits in der Anfangsperiode des ersten Weltkriegs einzuführen.
Das scheußlichste Kapitel in der Geschichte der Chemie begann.

2. Der erste Weltkrieg (1914–1918)

Die kriegschemische Entwicklung in Deutschland war zu Beginn des ersten Weltkriegs so weit fortgeschritten, daß bereits im Oktober 1914 3000 chemische Granaten, die sogenannten Ni-10,5-Schrapnells, auf französische Stellungen abgefeuert werden konnten.
Die Entwicklung der chemischen Kriegführung lag völlig in den Händen der chemischen Großindustrie. Diese schuf nicht nur die technischen Voraussetzungen für den Einsatz chemischer Mittel, sondern organisierte in Übereinstimmung mit dem preußisch-deutschen Generalstab die Ausbildung des speziellen Armeepersonals und entwarf die taktisch-technischen Konzeptionen der ersten Angriffe mit chemischen Kampfstoffen.
Im November 1914 wurde F. Haber zum Leiter der «Kriegschemischen Abteilung» im preußischen Kriegsministerium ernannt. Er war der erste wissenschaftliche Berater in kriegschemischen Fragen und leitete die gesamte Kampfstoffentwicklung bis zur Produktionsreife und darüber hinaus auch den praktischen Einsatz an der Front. Im militärchemischen Bereich arbeiteten etwa 150 Akademiker und etwa 2000 Hilfskräfte.
Der Einsatz der Ni-10,5-Schrapnells erwies sich als militärisch erfolglos. Die Granaten enthielten auf Vorschlag von W. Nernst das reizerregende Dianisidinchlorsulfonat. Haber schlug auf Grund dieses Mißerfolgs, besonders auch wegen des gleich zu Beginn des Krieges entstandenen Grabenkriegs die Anwendung von Chlorgas vor. Die anfangs aufkommenden Bedenken, daß durch die Anwendung von Chlor die Haager Landkriegsordnung verletzt werden könnte, wurden durch das fachliche Urteil Habers und durch verschiedene Völkerrechtler zerstreut. Man stellte das Chlor einfach als Reizstoff hin. Das war eine offensichtliche Verdrehung wissenschaftlicher Tatsachen. Die Anwendung von relativ harmlosen Reizstoffen durch die deutschen und französischen Truppen zu Beginn des Krieges, die kaum eine militärische Wirkung oder gar die Tötung eines Menschen zur Folge hatten, konnte nie den Einsatz des giftigen Chlorgases rechtfertigen.
Um ein endgültiges Urteil über den Wert einer chemischen Verbindung als Kampfstoff abgeben zu können, reichten die Laboratoriumsversuche nicht aus. Es wurden die in die engere Wahl gekommenen Stoffe in Großversuchen an der Front erprobt.
Im Januar 1915 verschossen bei Bolimow und Lodz die deutschen Truppen die 15-cm-12-T-Granaten. Diese Granaten waren mit dem starken Augenreizstoff Xylylbromid

gefüllt. Zwei Monate später wird das Xylylbromid mit einem besseren Erfolg als an der Ostfront in Nieuport (Westflandern) eingesetzt. Unterdessen trieb man die Vorbereitungen für den Einsatz von Chlorgas voran.

Für die Westfront wurde speziell das «Gasregiment Petersen», das Pionierregiment 35, gebildet. Es setzte sich aus zwei Bataillonen zu je 3 Kompanien, einer Parkkompanie, einer Feldwetterstation und einer Fernsprechabteilung zusammen. In dieses Regiment wurden vor allem chemisch und medizinisch vorgebildete Soldaten und Offiziere kommandiert.

In Vorbereitung des an der Westfront geplanten Chlorgasangriffs führte man zuvor derartige Angriffe als Versuche an der Ostfront durch. So berichtete, wie Frau Dr. G. Woker mitteilte, die polnische Ärztin Dr. Budczinska-Tilinska 1924 auf der Tagung der Internationalen Frauenliga für Frieden und Freiheit in Chikago, daß schon vor Ablauf des ersten Halbjahrs nach Kriegsausbruch die deutschen Gasangriffe häufig waren und daß durch diese Angriffe die anfangs ungeschützten russischen Truppen so plötzlich überrascht wurden, daß bis zu 90% der Mannschaften starben. Nur diejenigen überlebten, die sich aus Tüchern, die sie mit ihrem eigenen Urin tränkten, einen Atemschutz anfertigten. Bei diesen Angriffen wandte man Chlor und Chlor-Brom-Gemische an.

Die Anwendung von Chlor aus Stahlflaschen war ein Mißbrauch der technischen Erfindung R. Knietschs, der die Verflüssigung von wasserfreiem Chlor durch den Bau von Kompressoren, deren Kolben in Petroleum liefen, erst ermöglichte. Tausende von Stahlflaschen wurden beschlagnahmt oder neu hergestellt, um sie mit Chlor zu füllen.

Die Vorbereitungen des ersten Chlorangriffs an der Westfront nördlich von Ypern in Belgien waren am 11. April 1915 abgeschlossen. Insgesamt wurden 1600 Flaschen mit je 40 kg und 4130 Flaschen mit je 20 kg flüssigem Chlor auf einer 6 km langen Frontlinie zwischen Bixschoote und Langemark eingebaut. Oftmals wurde der Abblasbefehl wegen ungünstiger Windverhältnisse widerrufen. Nach einem zweitägigen Artilleriebeschuß der alliierten Stellungen öffnete man am 22. April 1915 um 18.00 Uhr die Flaschen. Die Abblaszeit dauerte durchschnittlich 5 bis 8 min. Als das letzte Chlorgas abblies, befand sich das zuerst abgeblasene bereits in einer Entfernung von etwa 1000 m. Die Windgeschwindigkeit von 2 bis 3 m/s war für diesen Abblasangriff recht günstig und wurde dann auch bei weiteren Angriffen zur Norm.

Dieser Angriff traf die Franzosen und Engländer völlig unvorbereitet. Die Menschen flohen. Panik brach unter den alliierten Truppen aus. Den Stabsoffizieren erschienen die Meldungen, die sie von den vordersten Linien erhielten, unglaubhaft. Sie hielten es für Phantastereien und Furcht. Die Bilanz dieses Angriffs waren nach französischen Angaben 5000 bis 6000 Tote und 15000 Gasvergiftete. Nahezu die Hälfte der Gasvergifteten mußten als Invaliden in das Hinterland zurückgeschickt werden. Von ihnen waren noch nach 4 Jahren 15% arbeitsunfähig.

Dieser Gasangriff ging in die alliierte Kriegsgeschichte als der «schwarze Tag von Ypern» ein. Er war eine Wende in der bisherigen Kriegführung. Am 24. April bliesen

die Deutschen zum zweitenmal nach einer einstündigen Artillerievorbereitung eine Chlorwolke im gleichen Raum ab. Die durch diese Gasangriffe erzielten Erfolge ermutigten die deutschen Militaristen immer mehr. Auf der Grundlage der gesammelten Erfahrungen an der Ost- und Westfront entstanden konkrete Pläne für den Einsatz verschiedener chemischer Kampfstoffe für den Angriff und für die Verteidigung.
Der Verbrauch an herkömmlicher Munition stieg bei der deutschen Armee auf das Zwanzig- und Dreißigfache des vom preußisch-deutschen Generalstab vorkalkulierten Bedarfs an. Da der Krieg in der ersten Periode den Charakter eines Stellungskrieges annahm, gewann die chemische Waffe immer mehr an Bedeutung.
Bei den folgenden Abblasangriffen ersetzte man das flüssige Chlor durch Chlor-Phosgen-Gemische, die im Mai 1915 erstmalig an der Ostfront bei Gefechtshandlungen an der Bzura eingesetzt wurden. Diese Gemische setzten sowohl die deutschen als auch die britischen Truppen ein. Sie enthielten meist 25% Phosgen. Zeitweilig verwendete man in den Sommermonaten Gemische mit einem Phosgengehalt bis zu 75%.
Die Vorbereitungen der Abblasangriffe an der Bzura waren umfangreicher als die bei Ypern. Sie begannen mit der Bildung eines zweiten deutschen Gasregiments, dem Gas-Pionier-Regiment 36. Auf einer Frontbreite von 12 km wurden 12000 Gasflaschen eingebaut. Als nach dem Gasangriff, der am 31. Mai, 02.45 Uhr, erfolgte, die vorgehenden deutschen Handgranatentrupps im Feuer der russischen Truppen liegenblieben, mußte die deutsche oberste Heeresleitung ihre weiteren Angriffsabsichten fallenlassen. Außerdem wurden die deutschen Stoßtrupps von nachblasenden Flaschen zum Teil selbst vergiftet. Ein Achtel der deutschen Gesamtverluste entstand durch das eigene Gas. Die Abwehr des deutschen Angriffs durch die russischen Truppen war durch die lange Latenzzeit des Phosgens und durch die in der Gaswolke entstandenen Lücken möglich geworden. Die russischen Soldaten, obwohl schwer vergiftet, feuerten auf die deutschen Angreifer. Erst nach einigen Stunden, nach Ablauf der Latenzzeit, traten große Verluste in ihren Reihen auf. Etwa 6000 Soldaten starben an den Folgen dieses Gasangriffs. In einer Tiefe von mehreren Kilometern waren alle Pflanzen vom Chlor gebleicht, die Bäume bis zu ihren Spitzen verdorrt.
Bereits am 12. Juni 1915 wiederholte man diesen Gasangriff an der Bzura. Durch vorübergehendes Umschlagen des Windes während des Abblasens des Gasgemischs verloren die Deutschen selbst mehrere hundert ihrer Soldaten. Die Verluste auf russischer Seite waren wiederum sehr groß.
Die Taktik der deutschen Gasangriffe beruhte bei den meisten Angriffen auf der schnellen Erzeugung einer Kampfstoffwolke hoher Konzentration. Damit wollte man überraschender wirken und den immer besser werdenden Gasschutz des Gegners unwirksam machen. Ende 1915 genügten Konzentrationen um 0,1 mg/l der Phosgen-Chlor-Gemische, um den Atemschutz der Alliierten nach einer Einwirkungszeit von 10 min zu durchschlagen. Die alliierte Taktik zielte teilweise auf die Erzeugung von Kampfstoffwolken geringerer, aber noch schädlicher Konzentrationen über einen langen Zeitraum, manchmal bis zu mehreren Tagen, hin. Durch diese Taktik waren die deutschen Soldaten gezwungen, den Atemschutz für die Dauer der Anwendung

anzulegen. Das führte zur Demoralisierung, zur Erschöpfung der physischen Kräfte und zur Lähmung der Gefechtsfähigkeit.
In der französischen und britischen Armee kam es zur Aufstellung von Spezialeinheiten zur Organisation und Durchführung der «Gasangriffe». Die britische «Special Brigade R. E.» bestand zum Anfang aus vier Kompanien. Im September 1915 führte diese Brigade ihren ersten Abblasangriff bei Loos durch. Die ersten Gasangriffe der Franzosen erfolgten erst im Februar 1916. Die Höhepunkte der alliierten Abblasangriffe waren während der Sommeschlacht 1916. Die Gaswolken breiteten sich bis zu 20 km aus.
Im Verlauf des Krieges verlor das Abblasverfahren immer mehr an Bedeutung. Es forderte langwierige Vorarbeiten. Der Transport und der Einbau der Gasflaschen ließ sich schlecht tarnen und konnte meistens nur nachts und bei ständiger Abwehr von Aufklärungstrupps und -flugzeugen erfolgen. Oftmals geschah es, daß die gegnerische Artillerie die Gasflaschenstellungen unter Beschuß nahm und die eigene Truppe vergiftet wurde. Durch die Einführung von Gesichtsschutzmasken und von leistungsfähigen Atemschutzfiltern verbesserte sich der Atemschutz der Truppen. Die Konzentrationen der Gaswolken mußten erhöht werden, was einen größeren materiellen Aufwand zur Folge hatte.
Die Deutschen stellten die Abblasangriffe an der Westfront mehr und mehr ein, und zwar nicht nur aus technischen und taktischen Erwägungen, sondern wegen der für sie ungünstigen meteorologischen Verhältnisse. Der in Westeuropa vorwiegend herrschende Westwind war zu wenig beachtet worden. Er wurde für die deutschen Truppen zum ausschlaggebenden Faktor für den Einsatz gas- und dampfförmiger Kampfstoffe im gesamten Krieg. Die Alliierten nutzten das Abblasverfahren fast den ganzen Krieg über.
Vom April 1915 bis zum November 1918 erfolgten etwa 150 britische, 20 französische und 50 deutsche Abblasangriffe. Hatten die Alliierten den Windvorteil an der Westfront, so hatten ihn die Deutschen an der Ostfront. Sie setzten hier die Abblasangriffe bis in die Wintermonate 1917/1918 fort.
Neben der Verbreitung der chemischen Kampfstoffe durch das Abblasverfahren erfolgte die Verteilung der verschiedensten chemischen Verbindungen, die man militärisch für brauchbar hielt, auch durch die Artillerie. Verschossen wurde unter anderem Xylylbromid, Chlorsulfonsäureester, Chlorkohlensäuremonochlormethylester, Brom- und Chlorazeton, Perchlormethylmerkaptan und Chlorpikrin. Als weitere Einsatzmittel benutzte man Granatwerfer. Sie spielten eine bedeutende Rolle zur Verbreitung der chemischen Kampfstoffe. Am bekanntesten waren die britischen «Stokes-Mörser» mit einer Schußweite von etwa 1000 m. Die damit verschossenen Behälter enthielten 1,8 kg reines Phosgen. Im Grabenkrieg waren sie für plötzliche chemische Überfälle eine gefürchtete Waffe.
Anfangs wies die artilleristische Anwendung der Kampfstoffe große Mängel auf. Manche Verbindungen korrodierten die Granatwandungen und zersetzten sich dabei selbst. Die Abfüllung der Granaten bereitete Schwierigkeiten. Die Füllgewichte diffe-

rierten, und die Geschosse wichen von ihrer ballistischen Bahn ab und erreichten das Ziel nicht.

Einen Höhepunkt erfuhr die artilleristische Anwendung der Kampfstoffe im Jahre 1916 bei den Kämpfen vor Verdun. Bereits Ende 1915 nahm die französische Armee in ihren Bestand die Spezialgranate Nr. 5 auf, eine 75-mm-Granate ohne Sprengladung mit grünem Anstrich, die mit einem Gemisch (0,75 kg) aus 50 bis 60% Phosgen und 40 bis 50% Zinn(IV)-chlorid gefüllt war. Diese Granaten wurden am 21. Februar 1916 zum erstenmal eingesetzt. Die Franzosen verbrauchten von 1916 bis 1918 allein etwa 16000 Tonnen Phosgen.

Von deutscher Seite verschoß man wenige Monate später das Diphosgen (Chlorkohlensäuretrichlormethylester).

Die Anwendung der französischen Phosgengranaten überraschte die deutschen Truppen. Die dumpf aufschlagenden Granaten wurden im nächtlichen Dunkel für Blindgänger gehalten, zumal man zwischendurch mit Brisanzgranaten schoß. Die Verluste auf deutscher Seite waren sehr groß und führten bei der deutschen Armeeführung zur Ratlosigkeit. In den sich schnell füllenden medizinischen Punkten hatte man keine ausreichenden Mittel zur Behandlung der Vergifteten zur Verfügung. Außerdem erkannte das medizinische Personal anfangs nicht den Charakter der Vergiftung.

Der Einsatz des deutschen Diphosgens ging auf die Initiative F. Habers zurück, der in diesem Kampfstoff eine Art «Vergeltungswaffe» sah, die den aufkommenden Rückstand der deutschen Armee wieder aufholen sollte.

Die bevorzugte Anwendung der Kampfstoffe durch die Artillerie stellt eine neue Phase der chemischen Kriegführung dar. Charakteristisch dafür war der Einsatz großer Kampfstoffmengen vom Mai bis zum Juli 1916 bei Verdun. Aus diesem Zeitabschnitt sollen einige Angaben herausgegriffen werden.

7.5. Erster Einsatz des Diphosgens als Grünkreuzkampfstoff von deutscher Seite beim Beschuß des Forts Souville und Tavannes an der Maas. Verschuß von 13800 Grünkreuzgranaten. Es gelang nicht, die französische Artillerie niederzuhalten.

12.5. Verschuß von 3500 Grünkreuzgranaten.

15.5. Gegenmaßnahme der französischen Armee. Sie verschoß in großen Mengen groß- und kleinkalibrige Kampfstoffgranaten, die mit Phosgen-Zinn-(IV)-chlorid- und mit Phosgen-Arsen-(III)-chlorid-Gemischen gefüllt waren.

19.5. 13000 Grünkreuzgranaten wurden nachts von deutscher Seite auf die französischen Gräben bei Chantancourt innerhalb 30 min aus 30 Batterien verschossen.

Nach diesen massierten Angriffen, die nicht den erwarteten Erfolg brachten, waren die deutschen Kampfstoffmunitionsvorräte erschöpft. Die nachfolgenden Angriffshandlungen, bei denen der Einsatz von Diphosgen eingeplant war, mußten ohne Kampfstoff durchgeführt werden. Die Deutschen erlitten große Verluste durch den französischen Beschuß mit Kampfstoffen, wobei die Franzosen erstmalig eine 154-mm-Kampfstoffgranate einsetzten.

In dieser Zeit stieg der Verbrauch an Schutzmitteln bei den deutschen Einheiten enorm

an. Vom Februar bis Juni wurden ausgegeben: über 450000 Schutzmasken, 813000 Atemschutzfilter, 95000 Bereitschaftstaschen, 4300 Sauerstoffschutzgeräte und 2 Millionen Liter Sauerstoff.

Dieser große Verbrauch an Schutzmitteln stellte hohe Anforderungen an die schutzmittelproduzierende Industrie und führte bald zur Erschöpfung der militärischen Lagerbestände.

22.6. Am Abend, um 22 Uhr, begannen die deutschen Truppen ein siebenstündiges pausenloses Trommelfeuer mit 40 leichten Feldhaubitz- und Feldkanonenbatterien bei Fleury-Thiaumont. Dabei wurden insgesamt etwa 125000 Grünkreuzgranaten verschossen, das waren etwa 100000 Liter Diphosgen. Als Ziel wählte man hochgelegene Geländestreifen, von denen die Diphosgenwolke in die tiefer gelegenen Geländeabschnitte herabsank.

1.7. Die Franzosen wandten erstmalig die Blausäure im Gemisch mit Arsen(III)-chlorid an. Die für diesen Zweck ungenügenden physikalischen Eigenschaften dieser hochtoxischen Verbindung und die unzureichenden Anwendungsmittel waren Ursache dafür, daß es auf der gegnerischen Seite kaum zu Verlusten kam.

10.7. Das deutsche Trommelfeuer vom 22./23.6. wurde mit 63000 Grünkreuzgranaten wiederholt. Dieser Einsatz war ein völliger Mißerfolg. Die Gefechtsaufgaben konnten nicht erfüllt werden. Der folgende deutsche Infanterieangriff wurde durch französisches Artilleriefeuer erstickt. Die französischen Soldaten waren mit neuen, gegen Diphosgen schützenden Schutzmasken ausgerüstet worden, und außerdem waren die Franzosen infolge des ständigen Beschusses mit chemischen Kampfstoffen zu einer straffen «Gasdisziplin» übergegangen, so daß nur geringe Verluste auftraten, die die Kampffähigkeit der Einheiten nicht einschränkten.

Der große Kampfstoffverbrauch der Armee konnte durch die chemische Industrie nicht mehr gedeckt werden. Nach der Sommeschlacht ließen die Einsätze mit chemischen Mitteln nach. Alle Seiten der kriegführenden Mächte legten sich neue Kampfstoffmunitionsvorräte an. Es wurde nach wirkungsvolleren Kampfstoffen gesucht, um den immer besser werdenden Schutz unwirksam zu machen.

Ende 1916 stellte die englische Armee Spezialeinheiten auf, die mit dem sogenannten «Livens-Projector» ausgerüstet wurden.

Der «Livens-Projector» war ein einfaches, glattwandiges Stahlrohr, aus dem ein großvolumiges Geschoß (im Prinzip eine dünnwandige, mit einer Sprengladung versehene Stahlflasche) mittels einer Treibladung, die elektrisch gezündet wurde, geworfen werden konnte. Die 120 cm langen Geschosse enthielten 12 bis 15 l leichtflüchtigen Kampfstoff, meist Phosgen (bei den Deutschen später Diphosgen). Mehrere Hundert dieser «Gaswerfer» konnten gleichzeitig gezündet werden, so daß eine große Kampfstoffmenge auf eine relativ kleine Zielfläche, etwa 10 bis 20 t Kampfstoff auf 1 bis 2 ha, freigesetzt wurde. Es entstand in kurzer Zeit eine Kampfstoffwolke mit einer hohen Gefechtskonzentration. Je nach den meteorologischen Verhältnissen betrug sie 100 bis 250 mg Kampfstoff je Liter Luft.

Der plötzliche Überfall und die extrem hohen Kampfstoffkonzentrationen führten

anfangs dazu, daß die überraschten Truppen bereits vergiftet ihre Schutzmasken anlegten. Derartig hohe Gefechtskonzentrationen wurden bei keinem anderen Anwendungsverfahren im ersten Weltkrieg auch nur annähernd erreicht.
Am 4. April 1917 erfolgte der erste wirkungsvolle britische Gaswerferangriff in der Schlacht bei Arras. Die deutschen Truppen hatten bei diesem Angriff große Verluste, da die Soldaten die Schutzmasken nicht am Mann hatten und sie zu spät aufsetzten. Auch bei späteren Angriffen mußten die Deutschen große Verluste hinnehmen. Die später verbesserten «Gaswerfer» versah man mit gezogenen Rohren. Ihre Schußweiten erhöhten sich dadurch von 1 bis 2 km auf 3 km.
Die Deutschen konnten das Gaswerferverfahren erst im Oktober 1917 einführen. Durch einen plötzlichen Einsatz der Werfer gegen die italienischen Truppen bei den Kampfhandlungen am Isonzo bei Flitsch entschieden sie dadurch den Ausgang der Kämpfe für sich.
Die «Gasdisizplin» der italienischen Soldaten war nicht hoch entwickelt, und ihre Schutzmasken boten den hohen Kampfstoffkonzentrationen ungenügenden Schutz.
Die Gaswerferangriffe kombinierte man später mit dem gleichzeitigen Einsatz von Geschossen, die mit Brandmitteln oder mit weißem Phosphor gefüllt waren. Diese Angriffe waren sehr wirkungsvoll und gefürchtet. Zeitweilig führten sie zur völligen Demoralisierung der damit angegriffenen Einheiten.
Die Einführung der «Gaswerfer» erbrachte den Alliierten bedeutende militärische Vorteile. Bei großangelegten Angriffen setzten sie 1000 bis 5000 Werfer ein. Bei einem britischen Angriff am 19. März 1918 bei St. Quentien verteilten 5650 Werfer 85 t Phosgen.
Das Gaswerferverfahren löste jedoch die artilleristische Kampfstoffanwendung nicht ab. Gleichzeitig arbeitete man an allen Fronten an der Vervollkommnung und Steigerung der Wirksamkeit, der Reichweite und der Treffgenauigkeit der Artillerie. Spezielle Geschütze und Geschoßtypen wurden konstruiert und eingeführt. Die Überlegenheit der Alliierten zeigte sich auch hier. Im April 1917 eröffneten die Engländer an der Scarpe ein Trommelfeuer aus 4000 Geschützen. Dieser artilleristische Einsatz von Kampfstoffen in Kombination mit Brisanzmunition galt als einer der wirkungsvollsten des ersten Weltkriegs. Die deutsche Artillerie war nicht mehr in der Lage, in den folgenden Angriff mit einzugreifen.
Die Anwendung chemischer Kampfstoffe stellte schon im ersten Weltkrieg hohe physische und psychische Anforderungen an die Soldaten, besonders dann, wenn sie mehrere Tage unter der Einwirkung der Kampfstoffe leben und handeln mußten. So zwang zum Beispiel die französische Artillerie die deutschen Soldaten im Aillettegrund nahe Laffaux durch ständigen Beschuß mit Phosgengranaten sieben Tage lang unter die Schutzmasken. Der Beschuß begann am 15. Oktober 1917 und endete mit einem Angriff auf die deutschen Stellungen am 22. Oktober 1917. Die deutschen Soldaten waren völlig erschöpft und zu keinem Widerstand mehr fähig. Meist dauerten die chemischen Überfälle bis zu 35 Stunden.
Eine neue Phase der chemischen Kriegführung wurde durch die Anwendung des

Yperits, eines hautschädigenden, flüssigen Kampfstoffs, eingeleitet. Das bisherige Ziel aller Kampfeinsätze war, den Gegner für geplante eigene Angriffe außer Gefecht zu setzen und ihm die größtmöglichen Verluste beizubringen. Der neue Kampfstoff wurde von deutscher Seite unter der Deckbezeichnung Lost als ein «Gelbkreuzkampfstoff» am 12. Juli 1917 bei Ypern erstmalig eingesetzt und sollte dazu dienen, günstigere Voraussetzungen für die Abwehr der alliierten Sommeroffensive zu schaffen. Wegen des Einsatzortes nannten die Franzosen diesen Kampfstoff «Yperité» und die Engländer wegen seines Geruchs «Senfgas».

Durch die Yperitanwendung wurden die angreifenden britischenTruppen aufgehalten. Der Artillerieangriff entsprach nicht den üblichen. Die detonierenden Yperitgranaten bildeten keine sichtbare Kampfstoffwolke aus, auch konnte kaum ein Geruch wahrgenommen werden. Deshalb setzten die britischen Soldaten die Schutzmasken nicht auf und nahmen das gerade mit Yperit vergiftete Gelände in Besitz. Als nach einiger Zeit die ersten Erscheinungen von Haut- und Augenschädigungen und die Wirkungen auf die Atmungsorgane auftraten, führten diese zur Bestürzung unter den Soldaten und zur Hilflosigkeit beim medizinischen Personal. Die Armeeführung entschloß sich, die Angriffshandlungen zu unterbrechen.

Es konnten 40 oder 50 Blindgänger sichergestellt werden. Nach achttägiger Arbeit im britischen Zentrallaboratorium zu Hesdin identifizierten Colonel Harrison und Prof. Baker vom «British Gas Services» den Kampfstoff als den Bis-(2-chloräthyl)-thioäther (2,2'-Dichlordiäthylsulfid). Prof. Irvine, ein bekannter Zuckerchemiker von der Universität St. Andrews, wurde mit der Erarbeitung von Darstellungsmethoden für diesen Kampfstoff beauftragt. Die französische Heeresleitung vergab an ihre kriegschemischen Forschungsstellen gleiche Aufträge. Sowohl die Engländer als auch die Franzosen schufen alle Voraussetzungen für die Herstellung dieses Kampfstoffs, um ein entsprechendes Gleichgewicht für den von den Deutschen wiedererlangten Vorteil zu erhalten.

Die besonderen Eigenschaften des Yperits, durch Textilien, durch Leder und durch andere Stoffe zu dringen und auf der Hautoberfläche durch den Kontakt schwer heilbare Hautschädigungen hervorzurufen, erforderten für die Truppen neue Schutzmaßnahmen. Die vorhandenen Schutzmasken reichten nicht mehr aus. Es mußte eine Schutzbekleidung entwickelt werden. In den Produktionsstätten und zum Teil auch in den Abfüllanlagen bediente man sich einer Schutzbekleidung aus Öltuch. Das Heer beschränkte sich auf die Ausgabe von Schutzhandschuhen. Auch wurde versucht, die Uniformen zu imprägnieren. Die Alliierten führten eine Schutzsalbe ein, die das Eindringen des Yperits in die Haut verhindern sollte.

Das Yperit besitzt eine geringe Flüchtigkeit und haftet gut an Blättern, Bekleidung, Waffen, Kampftechnik, Häusern und anderem. Es besitzt eine lange Wirkungsdauer im Gelände und ist wegen dieser Eigenschaft als sogenannter Geländekampfstoff bezeichnet worden. Die damit im ersten Weltkrieg vergifteten Geländeabschnitte, sogenannte gelbe Räume, konnten vom Gegner nicht oder nur schwer überwunden werden, sie wurden in der Regel gemieden.

Die deutsche Artillerie soll im Sommer 1917 in den ersten zehn Tagen der Flandernschlacht über eine Million Gelbkreuzgranaten, etwa 2500 t Yperit (Lost), verschossen haben. Die britischen Truppen hatten in den ersten sechs Wochen der Gelbkreuzanwendung nahezu 20000 Verletzte durch Yperiteinwirkung zu verzeichnen. Die von ihnen geplante Offensive mußte durch den Einsatz des hautschädigenden Yperits um einige Wochen verschoben werden.

Den Alliierten stand erst im Jahre 1918 der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther aus eigener Produktion zur Verfügung. Die Vorarbeiten zur Aufnahme der Produktion, die von englischen, französischen und amerikanischen Chemikern und Technologen gemeinsam durchgeführt wurden, waren im März so weit abgeschlossen, daß mit der Produktion kleiner Mengen begonnen werden konnte. Erst eine französische Fabrik, die im Juli mit einer Tageskapazität von 150 t ihre Produktion aufnahm, ermöglichte den späteren Masseneinsatz dieses Kampfstoffs. Insgesamt kamen etwa 12000 t Yperit zur Anwendung, wodurch etwa 400000 Soldaten außer Gefecht gesetzt wurden. Die deutsche Seite wandte davon etwa 5000 t an. Bis Kriegsende füllten die Franzosen über 2,4 Millionen Granaten mit Yperit.

Die Weiterentwicklung der chemischen Waffe führte in Deutschland zu den sogenannten Blaukreuzkampfstoffen. Der erste Vertreter, das Diphenylchlorarsin, kam als «Clark I» am 10. Juli 1917 zur Anwendung. In seiner Wirksamkeit und in seinen Eigenschaften war dieser Kampfstoff ebenso neu wie das Yperit. Alle bisher eingesetzten Kampfstoffe waren gasförmig oder flüssig, dieser war fest und wurde als Schwebstoff in der Atmosphäre verteilt. Durch die Anwendung in Brisanzgranaten verdampfte ein Teil des Kampfstoffs bei der Detonation und schied sich in der Atmosphäre als Aerosol aus.

Auf Grund ihrer Eigenbewegungen drangen die Schwebstoffpartikel durch die mit Aktivkohle gefüllten Atemschutzfilter und riefen bei den Vergifteten starke Reizungen im Nasen- und Rachenraum hervor. Die starke Reizwirkung veranlaßte die meisten Vergifteten, ihre Schutzmaske abzusetzen, wodurch sie handlungsunfähig wurden. Die gleichzeitigen oder folgenden Überfälle mit lungenschädigenden Kampfstoffen führten in solchen Fällen zur völligen Außergefechtsetzung und zur Tötung der Betroffenen.

Diese taktische Variante, den Gegner erst mit den Blaukreuzkampfstoffen als sogenannte Maskenbrecher zu beschießen, um ihn dann der Einwirkung tödlich wirkender Kampfstoffe auszusetzen, stammte von F. Haber und ging in die Kriegsgeschichte als die Taktik des «Buntschießens» ein.

Die preußisch-deutsche Heeresleitung versprach sich vom Einsatz derartiger arsenorganischer Kampfstoffe größere taktische Erfolge. Die Verteilung der verwendeten Substanzen in der Atmosphäre war jedoch zu grobdispers, so daß der schnell verbesserte Atemschutz der Alliierten einen absoluten Schutz bot. Eine günstigere Verteilung und einen größeren Effekt versprach man sich mit der Anwendung eines Kampfstoffgemischs aus 10% Diphenylchlorarsin in 60% Phosgen und 30% Diphosgen.

Die britischen und amerikanischen Truppen nahmen diese Kampfstoffe ebenfalls in

ihre Bewaffnung auf. Sie entwickelten für sie ein neues Anwendungsverfahren, die Schwelkerzen. Die reizerregenden Kampfstoffe verdampften aus einer gezündeten Schwelbettmischung. Es entstanden dadurch nach Kondensation in der Atmosphäre feindisperse Aerosole, die bei günstigen Windverhältnissen in die gegnerischen Stellungen getragen wurden.

Die vollständige Entfernung der nach dieser Methode gebildeten Reizstoffaerosole aus der Einatmungsluft durch entsprechende leistungsfähige Schwebstoffilter stieß im ersten Weltkrieg auf große Schwierigkeiten. Die Atemschutzfilter enthielten später Zellulose und Filz, schützten aber nur eine gewisse Zeit und filterten nur unvollkommen. Erst nach dem Krieg gelang die vollständige Entfernung von Schwebstoffen aus der Einatmungsluft. Die arsenorganischen Kampfstoffe, die damals als «Maskenbrecher» galten, haben heute viel von ihrer militärischen Bedeutung verloren.

Der deutsche Imperialismus, der mit Hilfe der chemischen Großindustrie den chemischen Krieg begann und der glaubte, damit seine Weltherrschaftspläne besser zu verwirklichen, konnte seine eigene Niederlage nicht mehr aufhalten. Er entwickelte eine der fürchterlichsten Waffen, die bei den Menschen grauenhafte Leiden und einen schrecklichen Tod herbeiführte. In seinen letzten Zügen verstärkte er den Einsatz der chemischen Waffe, um dadurch eine für ihn günstige Entscheidung zu erreichen. Warnende Stimmen erhoben sich, die den aussichtslosen und verbrecherischen Charakter des chemischen Krieges erkannten. Es waren die Genossen um KARL LIEBKNECHT, die die Beendigung dieses mörderischen Krieges forderten. Aber es wurden auch Stimmen aus den Kreisen des Bürgertums laut, auch solche, die selbst in den Apparat der kriegschemischen Forschung mit einbezogen waren. Aus Protest verweigerte Prof. Dr. E. FISCHER seine weitere Mitarbeit in der militärchemischen Forschung, nachdem seine Bemühungen und seine Bedenken, die er selbst dem Kaiser vortrug, ohne Widerhall blieben.

Die deutschen Imperialisten setzten sich über den Appell des Internationalen Roten Kreuzes «Gegen die Verwendung giftiger Gase» vom Februar 1918 hinweg und scheuten danach selbst nicht davor zurück, Städte, in denen wehrlose Frauen und Kinder lebten, mit Kampfstoff zu beschießen, wie es im April 1918 geschah. Man beschoß die Stadt Armentiere in der Nacht vom 28. zum 29. April 1918 mit Gelbkreuzgranaten. 12% der 675 Vergifteten aus der Zivilbevölkerung starben.

Die absolute Überlegenheit der Westmächte in der chemischen Kriegführung zeichnete sich zu Ende des Krieges immer mehr ab.

Bereits vor seinem Eintritt in den Krieg (1918) hatten die USA alle Vorbereitungen für eine kriegschemische Rüstung getroffen. Schon nach dem ersten deutschen Großangriff an der Westfront im April 1915 wurden an die einzelnen Dienste der Armee die entsprechenden Aufgaben in eigener Verantwortung verteilt. Einige militärische Sektionen des Ordnance Department wurden mit Gasflaschen und chemischer Munition ausgerüstet.

Die Bildung der chemischen Truppen als ein Teil der amerikanischen Armee erfolgte 1917 mit der Aufstellung eines Gasregiments mit Freiwilligen, die in Chemieberufen

tätig waren. Mit dem Eintritt der USA in den Krieg entsandte die amerikanische Heeresleitung diese Einheit nach Frankreich und unterstellte sie der Ersten Armee.
Auf Anordnung des Präsidenten WILSON traf man zugleich alle Maßnahmen zur Schaffung staatlicher Forschungs- und Entwicklungseinrichtungen für die chemische Kriegführung. Eine kleine Gruppe begann zunächst unter der Regie des Bureaus of Mines notwendige Informationen zu sammeln. Die American University in Washington war das wissenschaftliche Zentrum des gebildeten Arbeitskreises.
Im Juni 1918 bildete das amerikanische Kriegsministerium den «Chemical Warfare Services» (CWS) als eine gesonderte Abteilung innerhalb der Armee. Das bereits für militärchemische Aufgaben genutzte Gelände des heutigen und damals gleichfalls so bezeichneten «Edgewood Arsenal» wurde offiziell zum Hauptquartier der amerikanischen kriegschemischen Forschung. Hier baute man Laboratorien, Produktions- und Abfüllanlagen für Kampfstoffe, Produktionsstätten zur Herstellung von persönlichen Schutzausrüstungsgegenständen. Die Anfangskosten für den Aufbau waren auf 35,5 Millionen Dollar veranschlagt.
Von den 4000 im Edgewood Arsenal untersuchten chemischen Verbindungen hielt man gegen Ende des Krieges 12 für militärisch brauchbar. Die amerikanischen Militärchemiker entwickelten hier neue Kampfstoffe, wie die reizerregenden Kampfstoffe Adamsit (Diphenylaminchlorarsin) und Brombenzylzyanid und den hautschädigenden Kampfstoff Lewisit (2-Chloräthenyldichlorarsin). Obwohl im Herbst 1918 die ersten Schiffsladungen mit 450000 Kampfstoffgranaten nach Europa unterwegs waren, kam während des ersten Weltkriegs keine amerikanische Kampfstoffmunition mehr zur Anwendung. Der amerikanische Nachschubplan sah für die Versorgung der Truppen mit Artilleriegranaten einen Anteil von 25% Kampfstoffmunition vor.
Die Verantwortlichkeit des CWS bezog sich auch auf die Entwicklung von Anwendungsmitteln und -verfahren, die Erprobung der Kampfstoffe auf einem Versuchsgelände, die Erarbeitung taktischer Konzeptionen für den Kampfstoffeinsatz, die Unterhaltung und Organisation der Forschung in akademischen und in Industrieinstituten, die Ausbildung der Spezialeinheiten und auf die Ausbildung der Truppen im Schutz vor chemischen Kampfstoffen.
Alle kriegführenden Armeen erhöhten im Verlauf des Krieges die Zahl der chemischen Spezialeinheiten. Diese wurden aus ausgesuchten, gut ausgebildeten Kadern zusammengestellt. Den 9 chemischen Bataillonen der deutschen Armee mit zusammen 36 Kompanien standen gegen Ende des Krieges 14 chemische Bataillone der französischen, britischen und amerikanischen Armee mit 45 Kompanien gegenüber. Für die geplante Frühjahrsoperation 1919 beabsichtigte die amerikanische Armeeführung insgesamt 3 chemische Regimenter mit je 18 Kompanien einzusetzen.
Die deutsche chemische Industrie war erschöpft. Eine drückende Rohstoffknappheit verringerte die Kampfstoffproduktion. Die gesamten Arsenvorräte waren aufgebraucht. Die eigene Arsenproduktion reichte nicht aus, um die benötigten Kampfstoffmengen herzustellen. Die alliierte Blockade ließ alle Versuche, neue Rohstoffe einzuführen, scheitern. Während sich in Deutschland die Produktion bei einigen Kampfstoffen ver-

ringerte, stieg sie bei den alliierten Mächten beträchtlich an. Neue Produktionsstätten entstanden, und neue Rohstoffquellen wurden erschlossen, zum Beispiel die tunesischen Bromsalzvorkommen durch Frankreich.

Es zeigte sich, daß die Leistungsfähigkeit der chemischen Industrie, die Möglichkeit ihres schnellen Produktionswechsels, ausreichende, vor allem heimische Rohstoffe, eine gute Industrie für chemischen Apparatebau und gut ausgebildete Fachkräfte entscheidende Faktoren für eine militärchemische Rüstung sind. Nur die industriell hochentwickelten Länder waren in der Lage, diesen Anforderungen gerecht zu werden, so Frankreich, England, die USA und Deutschland. Solche Länder wie Italien, Österreich-Ungarn, Rußland und andere waren nicht in der Lage, einen entscheidenden Einfluß auf die chemische Kriegführung auszuüben.

Im ersten Weltkrieg produzierten alle kriegführenden Staaten zusammen etwa 180000 t chemische Kampfstoffe, von denen etwa 125000 t zum Einsatz kamen. In den Kampfstoffproduktionsanlagen der «Interessengemeinschaft der deutschen Teerfarbenfabriken», den späteren IG-Farben, wurden etwa 60000 t produziert. Das geschah vor allem in der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, in den Farbwerken Hoechst und in den Farbenwerken vormals Friedrich Bayer in Leverkusen. Bei Kriegsende hätte die Entente täglich so viel Kampfstoffe herstellen können wie Deutschland monatlich. Forciert wurde die kriegschemische Rüstung der Entente-Staaten durch den Chemiker und späteren Präsidenten der zionistischen Weltorganisation Prof. CHAIM WEIZMANN.

Der deutsche Imperialismus hat nie seine wirkliche Niederlage zugegeben. Die völlige Unterlegenheit auf allen militärischen Gebieten versuchte man in den nachfolgenden Jahren zu bagatellisieren. Bürgerliche Geschichtsschreiber, Militärhistoriker und bekannte Wissenschaftler fanden immer neue Rechtfertigungen und wurden zu Ideologen eines neuen Weltkriegs. Statistiken über die Verluste durch Kampfstoffvergiftungen verfälschten sie, um den «humanen» Charakter der chemischen Kriegführung zu beweisen. In Widersprüche verwickelt, unterschlugen sie die qualvollen Wirkungen der chemischen Kampfstoffe, die sie bei den Vergifteten hervorriefen. Die chemische Waffe wurde verherrlicht und als zukünftige Waffe gepriesen.

Von der Gesamtzahl der Geschädigten des ersten Weltkriegs, die etwa 35 Millionen betrug, entfielen nach Schätzungen auf Kampfstoffvergiftungen etwa 1,3 Millionen. Der gesamte Krieg kostete 10 Millionen Tote, von denen über 90000 durch Kampfstoffe getötet wurden.

Die englischen Truppen verloren allein durch die Anwendung des Yperits vom Juli 1917 bis zum Kriegsende zeitweilig 125000 Mann, 2300 wurden tödlich vergiftet.

Bei der Betrachtung der bekannt gewordenen Verluste, die durch Anwendung der chemischen Waffe entstanden, zeigt sich, daß die Hauptführung des chemischen Krieges auf deutscher Seite lag.

Keiner der kriegführenden Staaten hat seine wirklichen Verluste, die er durch den chemischen Krieg erlitten hat, bekanntgegeben, so daß diese Zahlen nicht als absolute Angaben zu betrachten sind. Man kann jedoch abschätzen, daß die chemische Waffe

Tabelle 2.1 Kampfstoffgeschädigte im ersten Weltkrieg (nach Angaben von PRENTISS)

	Gesamtzahl der Geschädigten	Zahl der tödlich Vergifteten
Deutschland	200000	9000[1])
Frankreich	190000	8000
Großbritannien	188700	8100
Italien	60000	4600
Österreich	100000	3000
Rußland	475300	56000
USA	72800	1400
andere Länder	10000	1000

[1]) Nach englischen Schätzungen 40000.

bereits im ersten Weltkrieg eine größere Effektivität aufwies als die herkömmliche. Der eingesetzten Kampfstoffmenge von 125000 t stehen 2,5 Millionen Tonnen Explosivstoffe gegenüber.

Während des ersten Weltkriegs schuf man die wissenschaftlichen, technischen und taktischen Grundlagen der chemischen Kriegführung. Die chemische Waffe führte zu gewissen Veränderungen in der Kriegskunst. Zu Beginn des Krieges wurden die chemischen Kampfstoffe gegen einen ungeschützten Gegner eingesetzt. Später waren neue Anwendungsmethoden und anderswirkende Kampfstoffe erforderlich, um den geschützten, an den chemischen Krieg gewöhnten Gegner außer Gefecht zu setzen. Die Gefechtskonzentrationen erhöhten sich. Das Werferverfahren löste das Abblasverfahren ab, obwohl sich damit die Ausmaße der entstandenen Kampfstoffwolken verkleinerten. Durch überraschende chemische Überfälle gelang es, den Gegner auszuschalten. Diese Taktik praktizierte man nach der Einführung geeigneter Kampfstoffgranaten auch mit der Artillerie. Das erlaubte den plötzlichen Überfall in größere Tiefen. Mittels der Artillerie war es möglich, Gebiete durch ständiges Nachfeuern über eine längere Zeit zu vergiften, um den Gegner physisch und psychisch durch das ständige Tragen der Schutzmaske zu belasten und zu demoralisieren.

Gegen Ende des Krieges setzte man die Kampfstoffmunition überwiegend zusammen mit Brisanzmunition ein.

Die als Aerosole angewandten arsenorganischen Nasen- und Rachenreizstoffe durchschlugen die bestehenden Atemschutzfilter. Ihr Einsatz erfolgte kombiniert mit anderen Kampfstoffen.

Anfangs wandte man die Kampfstoffe einzeln an. Im Verlauf des Krieges wurden immer mehr Kampfstoffgemische aus Kampf- und Giftstoffen mit unterschiedlichen physikalischen und toxischen Eigenschaften eingesetzt. Oft waren derartige Kampfstoffgemische und -lösungen notwendig, um den Kampfstoff überhaupt anwendungsfähig

zu machen, wie das Yperit, das einen zu hohen Erstarrungspunkt hat und unverdünnt in kalten Jahreszeiten nicht anwendbar ist. Der Einsatz des Yperits schuf neue taktische Möglichkeiten. Mit diesem Kampfstoff konnten auf Grund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften Geländeabschnitte auf mehrere Tage vergiftet und damit unüberwindbar gemacht werden. Das Yperit vervollständigte die Palette der Kampfstoffe. Die imperialistischen Armeen besaßen von nun an Kampfstoffe, die wegen ihrer Flüchtigkeit und Toxizität als Angriffswaffe galten (Phosgen, Chlorpikrin), und solche, die wegen ihrer Seßhaftigkeit und ihres guten Durchdringungsvermögens zur Verteidigung und Abwehr eingesetzt werden konnten.

Bezeichnend ist, daß zu dieser Zeit kaum neue Giftstoffe für den militärischen Gebrauch entwickelt und nur bereits bekannte toxisch wirkende chemische Verbindungen auf ihre Verwendbarkeit als chemische Kampfstoffe untersucht wurden. Von den über 50 eingesetzten Verbindungen erwiesen sich nach ihrem Einsatz nicht mehr als 10 als brauchbare Kampfstoffe.

Bereits zu Ende des Krieges wurden die aufkommenden und schnell weiterentwickelten Kriegsflugzeuge und Luftschiffe als Trägermittel für chemische Kampfstoffe in Betracht gezogen. Daß es nicht dazu kam, ist auf die ungenügende Tragfähigkeit der damaligen Flugzeuge zurückzuführen. Ein Masseneinsatz von Flugzeugen, um die erforderliche Kampfstoffmasse in das Zielgebiet zu tragen, war noch nicht möglich. Die Voraussetzungen bestanden dazu erst in den zwanziger Jahren, als leistungsfähigere Flugzeuge in den Dienst gestellt wurden.

3. Zwischen den Weltkriegen und der zweite Weltkrieg (1918–1945)

Der nach dem ersten Weltkrieg mit Deutschland abgeschlossene Versailler Vertrag verbot Deutschland unter anderem die Herstellung, Entwicklung und Einführung chemischer Waffen. Gleiche Verbotsklauseln befanden sich in den Verträgen mit Österreich, Ungarn, Bulgarien und der Türkei. Die fortschrittliche Weltöffentlichkeit forderte nach dem ersten Weltkrieg neben einem Verzicht aller Staaten auf die Anwendung chemischer und bakteriologischer Waffen die allgemeine Abrüstung.

In den Abrüstungskonferenzen Anfang der zwanziger Jahre bekundeten fast alle teilnehmenden Staaten, einem Verbot der chemischen und bakteriologischen Waffen zuzustimmen. Auf der Washingtoner Konferenz 1921 billigten auch die Vertreter der USA den Verbotsaufruf dieser Konferenz. Im geheimen setzten aber solche imperialistischen Staaten wie die USA, Frankreich und Großbritannien ihre militärchemischen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten fort.

Führende Militärs und Wissenschaftler vertraten die Auffassung, daß die chemische Waffe aus dem Bestand der Bewaffnung der Armeen nicht mehr wegzudenken sei. Ein Land sei nur dann verteidigungsbereit, wenn es über einen gewissen Kampfstoffvorrat verfüge. Unter dem Deckmantel der «Vaterlandsverteidigung», der «Abschreckung», der «militärischen Überlegenheit», der sogenannten Vergeltungsmittel und anderer Termini trieben die Militärs vereint mit den Chemiekonzernen die Entwicklungsarbeiten voran.

Die Sowjetunion trat zu dieser Zeit für eine allgemeine Herabsetzung der Rüstung und für ein uneingeschränktes Verbot der Anwendung toxischer Waffen ein. Angesichts der imperialistischen Bedrohung organisierte die Rote Armee seit ihrem Bestehen den Schutz vor chemischen Kampfstoffen. In den Divisionen und Regimentern kam es zur Bildung der «Gasabwehrtrupps». In den Kompanien setzte man «Gasbeobachter» ein. Die Organe der «Gasabwehr» versorgten die Einheiten mit Schutzmasken, führten die chemische und bodenmeteorologische Beobachtung durch. Sie waren für die Warnung der Truppen bei eventuellen Einsätzen chemischer Kampfmittel verantwortlich.

In den USA wurde das Edgewood Arsenal in den Nachkriegsjahren vergrößert. Auf dem dazugehörigen Versuchsgelände und einem neu eingerichteten in Lakehurst kamen neue Kampfstoffe und Anwendungsmittel zur Erprobung. Der Lakehurst Proving Ground hatte eine Fläche von etwa 50 km^2. Dazu gehörten Unterkünfte für etwa

1000 Menschen, chemische und pathologische Laboratorien, eine Tierfarm und ein Hospital. In allen amerikanischen CWS-Einrichtungen untersuchte man toxische Verbindungen und studierte ihre Wirkungen auf den tierischen und menschlichen Organismus. Besondere Aufmerksamkeit widmete man gleichzeitig der Entwicklung wirkungsvollerer Brandmittel.

Der Mensch rückte als Versuchsobjekt immer mehr in den Mittelpunkt der Untersuchungen. In den Forschungsstätten wurden schon während des Krieges Gift- und Kampfmittel hinsichtlich ihrer Wirkung am Menschen erprobt. Vom Kriegsende bis Frühjahr 1924 traten bei dem im Edgewood Arsenal stationierten chemischen Regiment 162 Vergiftungen und Brandverletzungen auf, von denen ein Viertel auf Experimente zurückzuführen waren.

In der Zeit der Konferenz in Washington (1921) kam der Befehl zur Bildung eines neuen «Gasregiments» zur offensiven chemischen Kriegführung. Dem Edgewood Arsenal ordnete man gleichzeitig eine Schule der chemischen Kriegführung zu. Es erfolgte die Stationierung chemischer Kompanien auf Hawaii, den Philippinen und in der Panamakanalzone. Durch Forcieren der chemischen Aufrüstung strebten die USA eine absolute militärische Überlegenheit an. Große Hoffnungen knüpften sie dabei an den neu entwickelten arsenorganischen Kampfstoff Lewisit. Unter dem höchsten Grad der militärischen Geheimhaltung wurden die Produktionsstätten zur Herstellung von Lewisit gebaut und in Betrieb genommen. Erst englische Veröffentlichungen machten die Existenz dieses Kampfstoffs 1921 bekannt. In übertriebenem Maße beschrieb man von amerikanischer Seite die Wirksamkeit des Lewisits. Man gab ihm die vielversprechende Bezeichnung «Todestau». Dieser Kampfstoff sollte in seiner Wirksamkeit alle bisherigen übertreffen. Spätere Versuche ließen immer mehr Zweifel aufkommen, ob Lewisit überhaupt im Einsatz wirkungsvoll sein würde.

Als die USA demonstrativ in der Nachkriegszeit etwa 150 t Lewisit weit entfernt von der Küste im Stillen Ozean versenkten, wollten sie damit ihren Willen, auf eine weitere chemische Rüstung zu verzichten, bekunden. Erst spielte man diese Verbindung als den gefährlichsten Kampfstoff hoch, und dann versenkte man ihn mit propagandistischem Aufwand im Meer.

In Wirklichkeit war die Technologie der Lewisitherstellung unbefriedigend. Man erhielt ein stark verunreinigtes Produkt, dessen Lagerbeständigkeit der chemischen Instabilität wegen nur kurz war. Geeignete Stabilisatoren fand man nicht. Um ein brauchbares Lewisit zu erhalten, arbeitete man mehrere Jahre an der Verbesserung des Produktionsverfahrens.

Nach außen demonstrierte man der Welt, wie bereitwillig man auf die Massenvernichtungsmittel verzichtet, aber in Wirklichkeit ging die Suche nach neuen Mitteln weiter. So wie in den USA, setzte man in Frankreich und England die kriegschemischen Arbeiten fort. Staaten wie Italien und Japan nahmen die Arbeiten auf, schufen sich Produktionsanlagen, bildeten in ihren Armeen Spezialeinheiten und bereiteten sich auf einen Krieg mit chemischen Mitteln vor.

Die IG-Farben und die unverbesserlichen deutschen Verfechter der chemischen

Kriegführung bedauerten in den Nachkriegsjahren sehr, daß sie offiziell an der Weiterentwicklung der chemischen Waffe nicht teilnehmen konnten und daß die amerikanischen, englischen und französischen Imperialisten nach Beendigung des Weltkriegs alle deutschen Unterlagen in ihrem Besitz hatten. Kaum war ihnen das Verbot auferlegt worden, so verlangten die, daß es keine Gültigkeit haben kann, da sonst «das deutsche Heer in künftigen Kriegen sich keiner Waffe bedienen darf, die humaner als die sonst gebrauchten Mittel ist».

Skrupelloser konnte der deutsche Imperialismus seine Revanchegelüste nicht verkleiden. Wirklichkeit war, daß das überschüssige Chlor und das Phosgen der IG-Farben nicht mehr zur Tötung verwertet werden und somit keinen Maximalprofit bringen konnten. Ungeachtet des auferlegten Verbots setzte man in den Laboratorien der IG-Farben die kriegschemischen Forschungen im geheimen fort. Besonders bearbeitet wurde das Gebiet der «Lost-Kampfstoffe». Es zeigte sich, daß keine militärische Forschung so gut wie die kriegschemische getarnt werden konnte. Die IG-Farben war stets auf dem laufenden und hatte bei Errichtung des faschistischen Staates alle Vorbereitungen für die Wiederaufnahme der Produktion chemischer Kampfstoffe getroffen.

Als im Jahre 1926 Deutschland der passive Luftschutz erlaubt wurde, entwickelte sich ebenso wie in anderen Ländern eine umfangreiche Industrie zur Herstellung von Schutzmasken, -anzügen, -salben, Imitationsmitteln und dergleichen mehr. Für Übungszwecke und Schulungen produzierte man in kleinen Mengen alle bisher bekannt gewordenen möglichen Kampfstoffverbindungen. Der offizielle Weg zur chemischen Wiederaufrüstung, zur Vorbereitung auf einen chemischen Krieg war frei und wurde reichlich unter Mißachtung des Genfer Protokolls vom 17. Juni 1925 genutzt. Die Reichswehr errichtete 1926 sogenannte Gasschutzlager. In der Zitadelle in Berlin-Spandau wurde ein Kampfstofflaboratorium eingerichtet, das später vom faschistischen Heer als «Heeresgasschutzlaboratorium Berlin-Spandau» übernommen wurde. Einige Hochschullaboratorien betrieben sowohl eine defensive als auch eine offensive militärchemische Forschung.

Das Genfer Protokoll «über den chemischen und bakteriologischen Krieg» verurteilte und verbot die Anwendung chemischer und bakteriologischer Mittel im Kriege. Damals unterschrieben und ratifizierten viele Staaten diese Konvention. Zu den Staaten, die sie nicht ratifizierten, gehörten die USA, Japan und Brasilien. Mehrere Staaten meldeten bei der Ratifizierung Vorbehalte an, in denen zum Ausdruck kam, daß die Vereinbarungen so lange für sie bindend seien, solange sie mit diesen Waffen nicht angegriffen und die Regeln der Konvention von allen Staaten anerkannt werden.

Die Nichtratifizierung der Genfer Konvention über das Verbot der chemischen Kriegführung durch einige Staaten war das Produkt der Propaganda über den «humanen chemischen Krieg», eine von den Chemietrusts gesteuerte raffinierte Irreführung der öffentlichen Meinung. So konnte es geschehen, daß der Jahreskongreß der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft im August 1925 die widersinnige Auffassung vertrat, «daß die Durchführung eines Verbots gleichbedeutend damit wäre, daß man eine

humane Kriegführung zugunsten früherer barbarischer Kampfmethoden aufgäbe». Chemiker, Industrielle und Militärs schlossen sich in Amerika in einem «Nationalbund für chemische Verteidigung» zusammen, einer Organisation der Verherrlichung des chemischen Krieges. Sie war ein Sprachrohr der chemischen Großindustrie. Ihre Nachfolgeorganisation wurde die «Chemical Warfare Association».
Angesichts der manipulierten Opposition der sogenannten amerikanischen Öffentlichkeit von der Art der Chemischen Gesellschaft, der Vereinigung Amerikanischer Kriegsveteranen, der Amerikanischen Legion und anderen lehnte der USA-Senat eine Ratifizierung des Protokolls ab.
Der «chemische Krieg» wurde in allen damals führenden Industrieländern zum großen Geschäft der Chemiemagnaten. Enge, oft verschlungene internationale Verbindungen bestanden zwischen den Chemiekonzernen. Der Widerstand gegen die Genfer Abmachung trug internationalen Charakter.
Zur moralischen Vorbereitung der Bevölkerung auf einen Luftkrieg, der vorrangig mit chemischen Mitteln geführt werden sollte, gründete man in allen größeren Ländern Luftschutzorganisationen. Umfangreiche militärische Manöver und Luftschutzübungen dienten zur Sammlung von Erfahrungen, die in einem zukünftigen chemischen Krieg ihre Auswertung erfahren sollten.
Der Widerstand der revolutionären Arbeiterbewegung gegen die Rüstung im allgemeinen und gegen die Vorbereitungen eines chemischen Krieges wuchs in den Jahren nach dem ersten Weltkrieg stark an. Die Gefahr, daß die Interventionskriege gegen die junge Sowjetmacht mit chemischen Kampfstoffen geführt werden konnten, war sehr groß. Die kommunistischen Parteien einiger kapitalistischer Länder entfalteten eine Aufklärungskampagne über die Gefahren der chemischen Kriegführung. Dies war um so mehr notwendig, weil imperialistische Kreise einen Anlaß suchten, gegen die Sowjetunion chemische Kampfstoffe einzusetzen.
Gegen die revolutionäre Arbeiterbewegung sollen zum erstenmal am 9. März 1925 in Polen chemische Kampfstoffe auf Weisung der Regierung zum Einsatz gebracht worden sein. Die kommunistischen Parteien stellten dazu fest, daß es nur eine Frage der Schärfe in der Zuspitzung der Klassenverhältnisse sei, ob und wann chemische Kampfmittel gegen die Arbeiterschaft ihre Verwendung finden würden. In dieser Zeit erscheint in den USA eine Instruktion des CWS der USA-Armee zur «Anwendung von chemischen Kampfstoffen in der Heimat» zur Bekämpfung des «Mobs». Im Sprachgebrauch der Imperialisten handelte es sich um die um ihre Rechte, um den Fortschritt und um den Frieden in Streiks und Demonstrationen kämpfende Arbeiterschaft. Nach dieser Vorschrift sollten gegen bewaffnete Männer tödlich wirkende Kampfstoffe, gegen unbewaffnete Männer reizerregende Kampfstoffe in militärisch üblichen Gefechtskonzentrationen, gegen Kinder, Frauen und Männer gemischt in Konzentrationen zur Panikerzeugung eingesetzt werden. Ein Dokument für einen Bürgerkrieg mit chemischen Kampfstoffen, ein Dokument amerikanischer Zivilisationsbarbarei.
In den Jahren zwischen den Weltkriegen wurden in den imperialistischen Staaten eine große Zahl hochtoxischer Verbindungen auf ihre militärische Verwendbarkeit geprüft.

In den USA und in Frankreich waren es unter anderem auch das Kohlenmonoxid und kohlenmonoxidabspaltende Verbindungen, gegen die die normalen Atemschutzfilter wirkungslos waren. Als potentielle Kampfstoffe kamen metallorganische Verbindungen, unter anderem das Antiklopfmittel Bleitetraäthyl in die engere Wahl. Systematisch wurden die Verbindungsklassen durchgearbeitet, aus denen bereits Kampfstoffe bekannt waren, um durch strukturelle Veränderungen ihre Toxizität und ihre Wirksamkeit zu erhöhen. In Deutschland fand man 1928 die stark auf der Haut nesselnden und giftigen halogenierten Oxime, die dann auch später zum Bestand der chemischen Kampfstoffe der deutschen faschistischen Armee gehörten. In den USA untersuchte man 1934 einige Fluorverbindungen (Stickstofftrioxyfluorid) als mögliche Kampfstoffe und lenkte damit die Aufmerksamkeit auf ein bisher noch nicht erschlossenes Gebiet. Die Fluorchemie gewann in den nachfolgenden Jahren große Bedeutung. Viele bisher unbekannte hochtoxische Verbindungen, die man als Kampfstoffe einführte und die in ihrer Wirkung um ein vielfaches die chemischen Kampfstoffe des ersten Weltkriegs übertrafen, wurden gefunden. Die Meinung, daß es kaum noch gelingen werde, wirksamere Kampfstoffe als die des ersten Weltkriegs zu finden, zerschlug sich.

Diese Meinung sollte den «humanen Charakter» der chemischen Waffe vortäuschen, obwohl man von der Existenz chemischer Massenvernichtungsmittel mit nie dagewesener Wirkung wußte. Erst das Ende des zweiten Weltkriegs offenbarte die Ergebnisse der unauffällig durchgeführten Arbeiten auf dem Gebiet der Kampfstoffe.

Die Vernichtungswirkung der Kampfstoffe erhöhte sich durch die Möglichkeiten ihres Einsatzes mit den Mitteln der Luftstreitkräfte. Neben Kampfstoffbomben unterschiedlicher Größen wurden Absprühgeräte entwickelt. Sie ermöglichten den Masseneinsatz der Kampfstoffe aus relativ großen Höhen, selbst weit im Hinterland des Gegners.

Die fortschreitende Motorisierung ließ alte, überholte Anwendungsverfahren in neuer Form aufkommen. Gepanzerte Fahrzeuge konnten Kampfstoffbehälter aufnehmen, um diese in unmittelbarer Nähe der feindlichen Stellungen durch Abblasen zu entleeren. Spezielle Geländevergiftungsgeräte und -fahrzeuge ermöglichten die Anwendung großer Mengen seßhafter Kampfstoffe; sie waren während des zweiten Weltkriegs in der Ausrüstung vieler Armeen vorhanden.

Die Modernisierung der Artillerie, die Verbesserung der ballistischen Eigenschaften, Vergrößerung der Reichweiten erlaubten den Einsatz der toxischen Kampfmittel in vielfältiger Weise. Ebenso wie die Artillerie konnten Granat- und Minenwerfer grundsätzlich chemische Munition verschießen. Das ehemalige Werferverfahren wurde durch die ersten beweglichen mehrrohrigen Abschußvorrichtungen speziell zur Kampfstoffverbreitung ersetzt. Die Modernisierung der Einsatzmittel, überhaupt die fortschreitende Entwicklung des Militärwesens führte in vielen Armeen zur Reorganisation der chemischen Truppen. In den USA entstand das US Army Chemical Corps, organisiert wie die Luft-, Land- und Seestreitkräfte, mit eigener Fahne, eigenem Emblem und Generalstab.

Mit dem Machtantritt der Faschisten in Italien wurden auf Befehl des Faschistenführers Mussolini alle Vorbereitungen für einen chemischen Krieg getroffen. 1923

bildete die Armee den Servizio Chimico Militare mit einem Zentrum für die militärchemische Forschung, das dem Kriegsministerium direkt unterstand und die Kontrolle aller Arbeiten auf diesem Gebiet sowohl in staatlichen als auch in zivilen Institutionen ausübte. Italien, das bis dahin kaum eine nennenswerte chemische Industrie besaß, ging zur Produktion von Kampfstoffen über. Unterstützt wurden die Faschisten von der IG-Farben, die ihnen alle erdenkliche Hilfe zuteil werden ließ. Die Italiener erarbeiteten später selbst Technologien zur Herstellung einiger Kampfstoffe. Innerhalb des Servizio Chimico Militare wurden hochqualifizierte Kader herangebildet, aus denen der bekannte Militärchemiker Mario Sartori hervorging. Er trat später in die Dienste des amerikanischen Chemietrusts Du Pont und beteiligte sich unmittelbar nach dem zweiten Weltkrieg an der amerikanischen Kriegsforschung. Die italienische Armee verfügte über viele für die chemische Kriegführung ausgebildete Einheiten. Die gesamte Armee wurde außerordentlich gut für einen chemischen Krieg vorbereitet.

Der italienische Imperialismus, der seine Eroberungspolitik auf die Errichtung des Imperium Romanum faschistischer Prägung ausgerichtet hatte, fiel in der Nacht zum 4. Oktober 1935 in Äthiopien ein, um seine Kolonialpläne zu realisieren. Eine nach modernsten Gesichtspunkten ausgerüstete, mechanisierte Armee wurde gegen die unzureichend bewaffnete abessinische Armee eingesetzt. Erbittert kämpfte das abessinische Volk, zum Teil mit Pfeil und Bogen, gegen den überlegenen Aggressor.

Als der faschistische italienische Generalstab erkannte, daß sowohl Panzer, Artillerie und Bomber den Verteidigungswillen des um seine Unabhängigkeit kämpfenden Volkes nicht zu brechen vermochten, setzten sie ab Dezember 1935 planmäßig chemische Kampfstoffe ein. Die jahrelangen kriegschemischen Vorbereitungen, die offensichtlich in die kolonialen Eroberungspläne militärstrategisch eingeplant waren, entluden sich in diesem Raubkrieg.

Nahezu alle italienischen Offensiven wurden durch chemische Angriffe der Artillerie und der Luftwaffe vorbereitet und unterstützt. Auf Städte und Dörfer warf man chemische Bomben ab. Erstmalig verwendeten die Italiener Flugzeugabsprühgeräte. Die Äthiopier besaßen keine Schutzmittel. Ihre Verluste gingen in die Tausende.

Der am meisten eingesetzte Kampfstoff war das hautschädigende Yperit. Es besaß unter den dortigen klimatischen Bedingungen eine so hohe Flüchtigkeit, daß es zu einer wirkungsvollen Vergiftung der Atmosphäre kam. Die Konzentrationen waren in einigen Fällen so hoch, daß die später zur Verfügung stehenden Schutzmasken französischer, dänischer, besonders englischer Herkunft nach ganz kurzer Zeit durchschlagen wurden. Die eiligst eingekauften Schutzmasken, mit denen die abessinische Armee und gefährdete Kreise der Zivilbevölkerung ausgerüstet wurden, konnten nur vor der Einatmung der Yperitdämpfe, aber nicht vor der Wirkung auf die Haut schützen. Die leicht bekleideten Äthiopier zogen sich beim Durchqueren der aus Flugzeugen systematisch vergifteten Geländestreifen, beim Aufenthalt in Dörfern und Städten schwere Verletzungen am ganzen Körper zu.

Bei den Kampfhandlungen am Ashangsee führte man einen chemischen Angriff bis zur Tötung des letzten abessinischen Soldaten durch. Vom Dezember 1935 bis zum

April 1936 konnten den Italienern 19 größere Angriffe nachgewiesen werden. Wahllos griffen italienische Flieger sehr oft Menschenansammlungen und kleinere Ortschaften an und belegten sie mit chemischen Bomben oder sprühten den Kampfstoff im Tiefflug ab.

Der Einsatz chemischer Kampfstoffe in diesem zutiefst ungerechten, auf die Ausrottung eines Volkes abzielenden Krieg war von langer Hand vorbereitet. Er fand unter den Theoretikern des chemischen Krieges das größte Interesse. Nur der Masseneinsatz eines unter europäischen Verhältnissen relativ wenig flüchtigen Kampfstoffs unter tropischen Bedingungen führte die italienischen Aggressoren zum Erfolg.

Die Anwendung chemischer Kampfstoffe durch die italienischen Faschisten war eine grobe Verletzung des Genfer Protokolls, dem die italienische Regierung 1928 voll zugestimmt hatte. Hier zeigte sich, wie internationale Verträge und allgemeingültige Kriegsnormen von den Imperialisten in der Durchsetzung ihrer Ziele eingehalten werden.

Der verzweifelte Kampf des tapferen äthiopischen Volkes kostete 750000 Tote. Die Zahl der durch chemische Kampfstoffe Umgekommenen konnte nie genau ermittelt werden. Sie wird auf etwa ein Drittel der Gesamtverlustzahl geschätzt. Obwohl alle Menschen in der Welt diesen grausamen Krieg verurteilten, war der Völkerbund nicht in der Lage, ihn zu verhindern. Alle diesbezüglichen Anträge der sowjetischen Delegation verfielen der wohlvorbereiteten Abstimmungsmaschine im Genfer Palais der Nationen.

Welch großen Umfang die italienische Kampfstoffproduktion in den folgenden Jahren angenommen haben muß, zeigte sich darin, daß Italien während des zweiten Weltkriegs Hitlerdeutschland damit belieferte. Nach Kriegsschluß fand man in Deutschland beträchtliche Mengen Yperit italienischer Herkunft.

In Japan lief die Bildung chemischer Einheiten parallel mit der auf Grund eines Erlasses des japanischen Kaisers zu bildenden Sonderabteilung 731 der berüchtigten Kwantungarmee, die speziell für die bakteriologische Kriegführung gegen China und die Sowjetunion vorgesehen war. Vier Heeresdivisionen wurden auf die chemische Kriegführung vorbereitet. Ihr unterstanden die meisten chemischen Munitionslager.

Nach der Annexion der Mandschurei 1937 überfiel der japanische Imperialismus China. Die japanischen Vorbereitungen für einen Einsatz von chemischen Kampfstoffen gegen die chinesische Armee veranlaßte den Völkerbund, die Japaner in einer Note daran zu erinnern, daß die Anwendung von Giftgasen zu einer Kriegführung führen würde, die laut internationalem Recht verboten ist.

Um nach ihrer ersten großen militärischen Niederlage im April 1938 bei Taierchouang militärische Vorteile zu gewinnen, begannen die Japaner zur Vorbereitung ihrer Offensive bei Chantung chemische Kampfstoffe anzuwenden. Bei den Kampfhandlungen an der Yangtsefront wurde im September 1938 an verschiedenen Stellen der Front verstärkt Kampfstoffmunition verschossen. Die häufige Anwendung der chemischen Waffe durch die Japaner führte in der chinesischen Armee zu ernsthaften Verlusten. Unter anderen wurden am 10. September 1938 bei Loushan (westlich Singtse) zwei

chinesische Kompanien vollständig durch einen überraschenden Angriff mit Kampfstoffen vernichtet.
Nach chinesischen Angaben führten die Japaner bis 1939 886 chemische Überfälle durch. In China befanden sich zu dieser Zeit 3 chemische Bataillone und 5 selbständige chemische Kompanien der Japaner. Bei einem Einsatz von Yperit und augenreizenden Kampfstoffen im Oktober 1941 bei Ichang wurden 1600 Chinesen geschädigt, von denen 600 starben.
Charakteristisch war, daß der Einsatz chemischer Kampfstoffe durch die Japaner dann erfolgte, wenn sie mit normalen Mitteln ihre Angriffsziele nicht mehr erreichten oder nicht mehr in der Lage waren, den chinesischen Angriffen Widerstand entgegenzusetzen. Bemerkenswert ist, daß auch biologische Mittel verbreitet wurden und man sich aller möglichen Gifte zur Vergiftung von Wasserversorgungsanlagen und Brunnen bediente.
Die experimentelle Produktion von Kampfstoffen begann in Japan mit Yperit schon im Jahre 1923. Zu Beginn der dreißiger Jahre und später erfolgte die Produktionsaufnahme anderer Kampfstoffe, so auch im Tadonuomi und Sagani Arsenal. Die japanische Armee verfügte über Yperit, Lewisit, Phosgen, Blausäure und reizerregende Kampfstoffe. Jedoch standen die nach dem Kriege in Japan gefundenen Vorräte in keinem Verhältnis zu der Drohung, die chemische Kriegführung zu intensivieren. Die Gesamtproduktion während der Kriegsjahre betrug etwa 10000 t, von denen die Hälfte Yperit war. Die Kwantung- und die China-Armeen waren hundertprozentig, die restlichen Armeen nur zu 20% mit Schutzausrüstungsgegenständen ausgerüstet.
Die japanische Kriegführung mit chemischen und biologischen Waffen fand die moralische Unterstützung anderer imperialistischer Staaten. Mit diesem zweiten, ungeheuerlichen Bruch des Genfer Verbots konnten sie dessen Gültigkeit anzweifeln. Der zweimalige Bruch einer internationalen Abmachung war für sie der Anlaß, ihre kriegschemischen Vorbereitungen fortzuführen. Besonders in Deutschland bewertete man die Verletzungen des Verbots äußerst günstig.
Unmittelbar nachdem die Faschisten in Deutschland die Macht an sich gerissen hatten, erteilte HITLER in Verbindung mit den Kriegsvorbereitungen den Befehl, die Arbeiten auf kriegschemischem Gebiet wieder aufzunehmen. Die IG-Farben meldete, daß sie ihre gesamte Tätigkeit mit den Plänen des faschistischen Oberkommandos synchronisiert habe. Die 13 Millionen Mark des sogenannten Adolf-Hitler-Fonds, die die chemische Großindustrie zur Unterstützung der Nazi-Bewegung ausgegeben hatte, waren Grund genug, ihr gesamtes industrielles Potential nahtlos in die nazistischen Kriegsvorbereitungen einzufügen. Die IG-Farbenindustrie gehörte zu den größten Unternehmen im faschistischen Deutschland. Als erster Konzern richtete sie 1934 die Vermittlungsstelle «W» (Wehrmacht) in Berlin ein. Sie stimmte die Pläne des Oberkommandos mit denen des Konzerns ab. Im Oktober 1936 legte die IG-Farben eine endgültige Fassung der Mobilisierungspläne vor. Sie beinhalteten auch die Produktion chemischer Kampfstoffe. Diese Pläne führten zur vollständigen Umorganisation der deutschen

Industrie nach militärökonomischen Gesichtspunkten und zu einer restlosen Militarisierung des gesamten Wirtschaftslebens.

Im Gesamtrahmen der kriegschemischen Vorbereitungen nahmen die auf dem Gebiet der Kampfstoffchemie getroffenen Maßnahmen einen beachtlichen Umfang ein. Für die militärchemische Rüstung investierte man 200 Millionen Reichsmark, dazu zählten nicht die Investitionen für die Errichtung und Erhaltung von Werkanlagen.

Die IG-Farben bildeten einen «Sonderausschuß C», der sich prinzipiell nur mit kampfstoffchemischen und -technischen Fragen beschäftigte. Er unterstand dem Hauptausschuß «Pulver und Sprengstoffe» und wurde von Dr. Otto Ambros geleitet, einer der später prominentesten nazistischen Wehrwirtschaftsführer. Unter seiner Regie entstand ein umfangreiches Forschungs- und Entwicklungsprogramm. Es beinhaltete militärchemische, pharmakologische, toxikologische, chemisch-technische, verfahrens- und anwendungstechnische Arbeitsgebiete. Bei der Aufstellung seines Arbeitsstabes griff Ambros auf erfahrene Militärchemiker wie Lommel, Haberland, Wirth, Brandtl, Sennewald und andere zurück, die bereits unter Haber im ersten Weltkrieg an der Entwicklung chemischer Kampfstoffe oder später in der Weimarer Republik auf diesem Gebiet gearbeitet hatten. Auf F. Haber und R. Willstätter verzichtete Ambros. Sie waren Juden und mußten «ihr Vaterland» verlassen.

Die militärchemische Entwicklung auf dem Gebiet der Kampfstoffe hatte besonders ab 1934 folgende Zielstellung:

a) Die sofortige Aufnahme der Produktion bekannter, im ersten Weltkrieg oder später mit Erfolg erprobter Kampfstoffe. Der Plan des Oberkommandos des Heeres (OKH) sah einen strategischen Lagerbestand von 27100 t Kampfstoff wie Yperit (Lost), Phosgen, Adamsit (Azin), Diphenylchlorarsin und Chlorazetophenon (O-Salz) für eine Kriegsdauer von 5 Monaten vor. Darüber hinaus wurde auch die Produktion des sogenannten Arsinöls aufgenommen, ein Gemisch von Phenyldichlor-, Diphenylchlor-, Triphenylarsin und Arsen(III)-chlorid zur Herstellung taktischer Yperitgemische.

b) Die Weiterentwicklung der hautschädigenden Kampfstoffe und die Erhaltung solcher mit größerer Wirksamkeit. Es wurden 1935/36 die Stickstoffyperite (Stickstoffloste), das «Oxollost», ein aus Äthylenoxid hergestelltes Yperit, und das Sauerstofflost entwickelt.

c) Die Untersuchung des Gebietes der Fluorverbindungen, um die toxischen Fluorverbindungen auf ihre Verwendbarkeit als Kampfstoffe zu prüfen. Diese Aufgaben wurden dem wissenschaftlichen Hauptlaboratorium des IG-Farben-Werkes in Leverkusen übertragen, von dessen Leiter, O. Bayer, G. Schrader den Auftrag erhielt, synthetische Insektizide auf der Basis von Fluorverbindungen zu entwickeln. Diese dann für den militärischen Bereich fortgeführten Arbeiten lenkten später die Aufmerksamkeit Schraders auf organische Fluor-Phosphor-Verbindungen, wie dann überhaupt auf organische Phosphorverbindungen. Weiteres Interesse galt

den Fluor-Halogen-Verbindungen, von denen das Chlortrifluorid, ein sogenannter «N-Stoff», in die Produktion ging, um als Brandmittel, dessen Dämpfe eine stark lungenschädigende Wirkung erzielten, eingesetzt zu werden.

d) Die von G. SCHRADER untersuchten hochtoxischen phosphororganischen Verbindungen waren weiter zu entwickeln. Mit seinem Mitarbeiterstab stellte er in den Laboratorien in Wuppertal-Elberfeld über 2000 Verbindungen her. Ausgewählt wurde als Kampfstoff zuerst das Tabun (Trilon 83), das ab 1942 großtechnisch produziert wurde. 1938/39 fand er das weit wirksamere Sarin (Trilon 46), zu dem 1944 der Kampfstoff Soman kam. Die Sarinproduktion begann Mitte 1944.

e) Giftstoffe waren aufzufinden, die zur Vergiftung von Wasser, Nahrungs- und Genußmitteln dienen sollten. Darüber hinaus suchte man geeignete Giftstoffe zum Vergiften von Projektilen. Hier lenkte man die Aufmerksamkeit auf das umfangreiche Gebiet der Alkaloide, erwog die Anwendung wirkungsvoller anorganischer Giftstoffe und untersuchte zu diesem Zweck verschiedene Kampfstoffe, im besonderen die Stickstoffyperite und phosphororganische Verbindungen.

Im faschistischen Deutschland errichtete man nicht weniger als 20 neue Produktionsanlagen für die Herstellung chemischer Kampfstoffe. Die meisten unterstanden der staatlich gelenkten MONTAN-UNION. 75% der Produktion lag in den Händen des IG-Farbenkonzerns. Dieser gründete für den Bau und die Errichtung der Anlagen die «LURANIL Baugesellschaft» und zum Betrieb der Anlagen die «ANORGANA GmbH».

Kampfstoffproduktionsanlagen befanden sich in Ludwigshafen, Wolfen, Ürdingen, Ammendorf, Falkenhagen, Hüls, Seelze und in anderen Orten. Für die Errichtung der Anlage zur Produktion von Tabun in Dyhernfurt an der Oder erhielt die IG-Farben im September 1939 den Auftrag. Die Produktion wurde 1942 aufgenommen. Die Produktionskapazitäten einiger Kampfstoffanlagen wurden in den ersten Kriegsjahren vergrößert. Die größte deutsche Yperitfabrik nahm 1940/41 in Gendorf (Bayern) ihre Produktion auf. Ihre Produktionskapazität betrug bis 4000 t im Monat. Die errichteten Sarinanlagen lieferten ab Mitte 1944.

Wegen Rohstoffmangels und der durch Fliegerangriffe zerstörten Anlagen mußte 1944 die Produktion einiger Kampfstoffe verringert oder sogar eingestellt werden. Jedoch hielt man die Produktion von Tabun, Yperit und Sarin aufrecht und unternahm alle Anstrengungen, sie zu vergrößern.

Bereits in den Vorkriegsjahren baute die faschistische deutsche Heeresleitung zahlreiche großzügig eingerichtete Kampfstofflager. Sie waren unauffällig über das ganze Land verteilt. Die Füllung der Kampfstoffreservoirs in zum Teil unterirdischen Bunkeranlagen erfolgte planmäßig. In speziellen chemischen Munitionsanstalten lagerte gefüllte chemische Munition, wie Bombentypen der Kaliber von 50 bis 1800 kg, 105- und 150-mm-Artilleriegranaten, 150-mm- und 210-mm-reaktive-Geschosse, 105- und 320-mm-Wurfgranaten, 10-Liter-Minen, Giftrauchkörper und Geländevergiftungsbehälter.

1937/38 verfügte die faschistische Armee über 6 Bataillone sogenannter Nebel-

abteilungen. Hierbei handelte es sich um getarnte chemische Truppen, die nur zum Einsatz chemischer Kampfstoffe aufgestellt und dementsprechend mit allen Einsatzmitteln ausgerüstet waren. Zu Kriegsbeginn erhöhte sich deren Zahl um weitere 15 Bataillone. In ihrer Ausrüstung befanden sich später die mobilen Werfer mit 10 Rohren für reaktive drallstabilisierte 150-mm-Geschosse und die fünfrohrigen 210-mm-Geschoßwerfer. Ähnliche Einheiten bestanden bei der Luftwaffe und bei der Kriegsmarine.

Die kriegschemischen Vorbereitungen der Faschisten, die erst nach dem Kriege in vollem Umfang bekannt wurden, zielten auf die Anwendung chemischer Kampfstoffe schon in der Anfangsperiode des Krieges ab. Zu Beginn ihres räuberischen Feldzugs, der sich über ganz Europa erstreckte, suchten sie nach geeigneten Gründen, die eine Anwendung ihrerseits rechtfertigen sollte.

Die von ihnen überfallenen Länder, die Tschechoslowakei und Polen, wurden beschuldigt, chemische Waffen bereitgehalten zu haben. Nach ihrem Einmarsch in Polen fanden die Deutschen angeblich «Gelbkreuzmunition». Diese Lüge diente ihnen zur Argumentation für ihre auf ein Höchstmaß vorangetriebene kriegschemische Aufrüstung. Wenige Wochen später, als britische Kreuzer im Dezember 1939 den in die La-Plata-Mündung geflüchteten deutschen Panzerkreuzer «Graf Spee» angriffen, bezichtigten sie Großbritannien der Anwendung von Yperit. Die auf Protest der britischen Regierung eingeleiteten Untersuchungen ergaben, daß durch Fehldiagnose des Schiffsarztes Hautverletzungen durch halogenalkanhaltige Feuerlöschmittel für Kampfstoffverletzungen gehalten wurden.

Nach einer britischen Zeitungsmeldung warf die deutsche Luftwaffe am 3. September 1939 auf einige Vorstädte Warschaus Yperitbomben ab. Knapp ein Jahr nach dem Überfall auf die Sowjetunion wurden im Mai 1942 chemische Kampfstoffe in den Katakomben von Adshimuschkaj auf der Halbinsel Kertsch eingesetzt. Zehntausend sowjetische Armeeangehörige und schutzsuchende Zivilisten waren mehrere Monate in diesen Höhlen von den Faschisten umzingelt. Die Deutschen verschlossen alle Ausgänge und führten in die Katakomben große Mengen Kampfstoffe ein. Nach dem Schicksal der zehntausend getöteten Soldaten des 170tägigen Verteidigungskampfes hatte man Jahrzehnte geforscht. Die Faschisten setzten häufig Kampfstoffe zur Außergefechtsetzung befestigter Anlagen sowjetischer Partisanen ein, so auch in den Katakomben von Odessa.

Zur faschistischen Konzeption der chemischen Kriegführung gehörte auch die physische Vernichtung von Antifaschisten, Kriegsgefangenen, rassisch Verfolgten, von Juden, Slawen und anderen «Nichtariern» in den Vernichtungs- und Konzentrationslagern Maidanek, Auschwitz, Treblinka, Sachsenhausen, Buchenwald und anderen. Die von Hitler 1941 befohlene «Endlösung der Judenfrage» sah die Tötung aller europäischen Juden vor. Allein in den Gaskammern von Auschwitz wurden durch Zyanwasserstoff, als «Zyklon B» bekannt geworden, vom Mai 1940 bis Dezember 1943 2,5 Millionen Kinder, Frauen und Männer getötet.

Für die örtliche Tötung Tausender jüdischer Menschen und Sowjetbürger benutzten

die Faschisten auf Lastkraftwagen montierte Gaskammern. Durch Schläuche wurden die Motorenabgase in das Wageninnere geleitet. Nach dem gleichen Prinzip arbeiteten stationäre Vernichtungsanlagen in Treblinka, in denen man in kurzer Zeit 1,5 Millionen Menschen tötete. 90000 Insassen von «Heil- und Pflegeanstalten» wurden in Deutschland innerhalb von 18 Monaten auf ähnliche Weise durch Vergiftung mit Kohlenmonoxid ermordet.

Im Auftrage des OKW und der SS-Führung begann man in Verbindung mit entsprechenden militärchemischen und -toxikologischen Forschungsstellen ab September 1938 in zunehmendem Maße mit Versuchen an politischen Häftlingen mit militärisch interessierenden Giftstoffen. Diese Experimente wurden in allen Konzentrationslagern durchgeführt. Über längere Zeiträume laufende Experimente erfolgten besonders im KZ Natzweiler bei Münster. Alle zu solchen Experimenten gezwungenen Häftlinge starben oder wurden prinzipiell getötet, falls sie die Qualen der experimentellen Vergiftungen überlebten.

Die räuberische Annexion Äthiopiens durch Italien, die Faschisierung Spaniens, die Einverleibung Österreichs und der Tschechoslowakei in das «Großdeutsche Reich», der riesenhafte Aufschwung der deutschen chemischen Industrie, das Kriegsgeschrei der Faschisten, ihre offensichtlichen Aggressionspläne und die vom deutschen Imperialismus ausgehende Kriegsgefahr führten zu verstärkten Anstrengungen der kriegschemischen Rüstung aller großen Militärmächte.

Sofort zu Beginn des Krieges errichteten die britischen Truppen in Nordfrankreich bei Dünkirchen und Calais chemische Munitionslager. Sie wurden rechtzeitig vor der deutschen Besetzung geräumt und verschifft. Im Dezember 1943 bombardierten deutsche Flugzeuge im italienischen Hafen von Bari ein amerikanisches Munitionsschiff, das unter anderem mit 100 t Yperitbomben beladen war, die dem chemischen Munitionsdepot des gebildeten Brückenkopfes Anzio zugeführt werden sollten. Durch das auf der Wasseroberfläche befindliche Yperit wurden 617 Menschen geschädigt, davon starben 81. Die westalliierten Mächte betonten mehrfach, daß sie auf einen chemischen Krieg vorbereitet waren. Nach den Äußerungen führender Politiker nach dem Kriege hätten die Alliierten über weit größere Kampfstoffvorräte verfügt als die Deutschen. Die deutsche Kampfstoffproduktion während des zweiten Weltkriegs wird auf über 100000 t geschätzt, die amerikanische und britische Produktion zusammen soll 170000 t betragen haben. Andere Angaben sprechen davon, daß nach der Kapitulation in Deutschland über 250000 t Kampfstoff sichergestellt wurden, davon etwa 50000 t Yperit und 20000 t Tabun. In den Munitionslagern befanden sich mehrere hunderttausend Tonnen gefüllte chemische Munition. Die Versenkungs- und Vernichtungsaktionen dauerten etwa 15 Jahre. Noch im Frühjahr 1959 barg man in der BRD am Ausgang der Flensburger Förde aus zwei versenkten Munitionsschiffen 80000 Tabungranaten der Kaliber 105 mm und 150 mm. Sie wurden im Atlantik versenkt. Unter anderem fand man nach dem zweiten Weltkrieg in einem Berliner Vorort mehrere tausend «Gelbkreuzgranaten» aus dem ersten Weltkrieg, die von reaktionären Kreisen nach dem ersten Weltkrieg den Vernichtungsaktionen entzogen und vergraben wurden.

Daß es zu keinem offenen chemischen Krieg kam, hat viele Ursachen. Vor allem lagen sie in einer beiderseitigen Überschätzung der vorhandenen Potentiale. Hinzu kam, daß das OKW 1940 feststellen mußte, daß die Alliierten über Anwendungsmittel verfügten, mit denen kurzzeitig so hohe Konzentrationen von Blausäure, Diphosgen, Chlorzyan und anderen Kampfstoffen erzeugt werden konnten, vor denen die Heeresfiltereinsätze (FE 39) keinen Schutz boten. Die gesamte faschistische Armee war mit diesem Filter ausgerüstet. Die Umrüstung der Truppe mit einem verbesserten Filtereinsatz war bis Kriegsende nicht abgeschlossen. Große Teile der Armee waren damit ohne ausreichenden Schutz.

Um die militärchemische Unterlegenheit auszugleichen, wurde die Forschung intensiviert und die Produktion der nervenschädigenden «Trilon»-Kampfstoffe Tabun und später Sarin aufgenommen. Die geringe Sarinproduktion bis Kriegsende und die vorhandenen Tabunvorräte reichten keineswegs aus, um daraus eine Überlegenheit auf diesem Gebiet abzuleiten. Die beschleunigte Auffüllung der chemischen Munitionslager mit Tabungranaten ließ unverkennbar die Absichten erkennen. Allerdings soll die faschistische Führung 1944 Informationen erhalten haben, daß die alliierten Armeen über ähnliche Kampfstoffe verfügten, was auch den Tatsachen entsprach.

Alle weiteren Pläne der Faschisten für einen Einsatz chemischer Kampfstoffe scheiterten an der absoluten Luftherrschaft der Alliierten über Deutschland. Die gesamte deutsche Bevölkerung wäre schutzlos den unter Umständen als Vergeltungsmaßnahmen geführten chemischen Angriffen ausgesetzt gewesen. Die Zivilschutzmasken, die sogenannten Volksgasmasken, waren völlig unzureichend und dienten in erster Linie zur Hebung der Moral. Und nicht einmal die gesamte Bevölkerung besaß diese Maske, selbst nicht in den besonders gefährdeten Gebieten. Durch die Erhöhung der Produktion an Schutzmasken im Jahre 1944 konnte die Lücke nicht geschlossen werden, ohne die die Pläne zur chemischen Kriegführung nicht realisierbar waren. Die Vernehmungen der faschistischen Kriegsverbrecher (SPEER, 18.7.1945) bestätigten, daß das Genfer Protokoll für Deutschland 1945 annulliert werden sollte und die Anwendung von Tabun und Sarin von HITLER in der letzten Kriegsphase befohlen wurde. Der Einsatz von Kampfstoffen hätte die Vernichtung des Faschismus nicht mehr verhindert, nicht hinausgezögert, eher gefördert, aber zu ungeheuerlichen Opfern unter den Deutschen selbst geführt.

Mit Ausbruch des zweiten Weltkriegs setzte man die kriegschemische Forschung und Rüstung in den USA und England verstärkt fort. Es entwickelten sich zwischen den beiden Ländern enge Beziehungen auf diesem Gebiet. Die Forschungsaufgaben wurden zwischen den verantwortlichen Institutionen koordiniert. Diese enge Zusammenarbeit wurde nach dem Kriege programmgemäß fortgesetzt.

Die Leitung der kriegschemischen Forschung, Entwicklung und Ausrüstung lag auch weiterhin in den USA im Verantwortungsbereich des US Chemical Warfare Corps bzw. des US Chemical Warfare Services. In Großbritannien wurde sie von einer speziellen Abteilung des Ministeriums für Versorgung geleitet.

Die anglo-amerikanischen Entwicklungsarbeiten berührten während des Krieges folgende Gebiete:

a) Die Verbesserung der Wirksamkeit bereits bekannter Kampfstoffe und die systematische Durchforschung analoger und verwandter Verbindungen. Besonders konzentrierten sich die späteren Arbeiten auf das Auffinden wirkungsvollerer hautschädigender Kampfstoffe, wobei vor allem das Gebiet der Stickstoffyperite («nitrogen mustards») und das gesamte Gebiet der halogenierten Thioäther durchgearbeitet wurden. Bleiorganische Verbindungen bezog man an Stelle arsenorganischer in die Forschungen mit ein.

b) Die systematische Durchforschung der organischen Fluorverbindungen, besonders der Fluorkarbonverbindungen vom Typ des Methylfluorazetats (MFA) und vom Typ des Fluoräthanols (FEA).

c) Die Aufnahme der Arbeiten auf dem Gebiet der phosphororganischen Verbindungen. Es wurden die technischen Voraussetzungen zur großindustriellen Produktion der als Kampfstoffe vorgesehenen Verbindungen, vor allem für die Produktion des Diisopropylfluorphosphats (DFP, PF-3), geschaffen.

d) Die Erkenntnisse der pflanzenphysiologischen Forschung der letzten zwei Jahrzehnte militärisch auszuwerten und Möglichkeiten des Einsatzes phytotoxischer Kampfstoffe zur Vernichtung von Ernten zu schaffen. Bekannt wurde hier vor allem der Wirkstoff 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure).

e) Bakterientoxine zu erzeugen und sie auf ihre militärische Brauchbarkeit als Toxinkampfstoffe zu prüfen.

Die intensiven Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der fluor- und phosphororganischen Verbindungen führten Ende 1941 zu den ersten militärisch brauchbaren Ergebnissen. Im Dezember 1941 machte B. C. Saunders von der militärchemischen Forschungsabteilung der Universität Cambridge auf einer Sitzung im britischen Versorgungsministerium die Teilnehmer mit den Eigenschaften und der Wirkung des DFP bekannt. Bei den gemeinsamen anglo-amerikanischen Untersuchungen wurden diese und analoge Verbindungen in Feldversuchen geprüft. Eine Anlage zur DFP-Produktion bei Sutton Oak in der Nähe von Manchester nahm noch während des Krieges ihren Betrieb auf. Weitere Fabrikationsstätten entstanden in den USA. Offenbar haben die Arbeiten zu keinen wirkungsvolleren Verbindungen geführt, die in ihrer Giftigkeit und in ihren Kampfstoffeigenschaften das deutsche Sarin übertrafen.

Die dargestellten Fluorkarbonverbindungen zeigten keine befriedigenden Gefechtseigenschaften. In Erwägung zog man ihre Verwendung in Kampfstoffgemischen und zur Vergiftung von Wasser sowie Nahrungs- und Genußmitteln.

In den USA wurde eine Yperitart speziell gegen gegnerische Seelandungsoperationen entwickelt. In England untersuchte man Gemische phosphororganischer nervenschädigender und hautschädigender Kampfstoffe. Die erfolgversprechende medizinische Behandlung kombinierter Intoxikationen zu dieser Zeit muß angezweifelt werden. Selbst die Behandlung der Vergiftungen durch phosphororganische Kampfstoffe war nicht so weit entwickelt, als daß sie Vergiftete gerettet hätte.

Nach Schätzungen der SIPRI (Stockholm International Peace Research Institute) lagerten zu Kriegsschluß in Großbritannien etwa 35000 t und in den USA nach eigenen Angaben 135000 t Kampfstoffe aus 17 der Armee unterstehenden Produktionsanlagen.

Sowohl für den asiatischen als auch für den europäischen Kriegsschauplatz existierten bei den anglo-amerikanischen Armeen konkrete strategische Führungspläne für eine chemische Kriegführung. Der Plan für Europa sah für die amerikanischen Streitkräfte einen Vorrat chemischer Munition als Luftabwurfmittel für 8 Monate und für die Landstreitkräfte für 4 Monate vor. Für jedes Korps waren 2 chemische Bataillone zur Anwendung der Kampfstoffe vorgesehen, außerdem 40 chemische Einheiten bei den Luftstreitkräften und 30 bei den Landstreitkräften zur Sicherstellung der Lagerung und Versorgung, zur Entgiftung, zur Bekleidungsimprägnierung und Laboratoriumseinheiten.

Der US Chemical Warfare Services verfügte nach eigenen Angaben während des Krieges über 20 Depotkompanien, die sich bei Kriegsschluß in Deutschland (2), Italien (3), Okinawa (2), Indien (1), Philippinen (1), Guam (1), Hawaii (1) und in den USA befanden. Es existierten 33 «Chemical Mortar Battalions» und 14 entsprechende selbständige Kompanien, von denen sich 1945 allein 8 in Deutschland aufhielten.

Die Ausgaben für den amerikanischen CWS waren in den Jahren von 1927 bis 1936 mit etwa 1,25 Millionen Dollar gleichbleibend, stiegen dann und betrugen 1941 über 60 Millionen, 1942 über 1 Milliarde, und nach 1946 sah das Budget etwa 625 Millionen Dollar vor. In den Vorkriegsjahren und vor allem in den ersten Kriegsjahren entstanden neben neuen Produktionsanlagen neue Forschungseinrichtungen, Testgelände, Depots und Arsenale. 1942 begann der Ausbau des Versuchsgeländes «Dugway Proving Ground» im Bundesstaat Utah, 80 km südwestlich von Salt Lake City in der Wüste am großen Salzsee. 1944 wurde das Gelände mit seinen umfangreichen Einrichtungen freigegeben. Man erprobte zu dieser Zeit 375 kg schwere Phosgenbomben. Ein weiteres Testgelände befand sich im Edgewood Arsenal, das zu dieser Zeit bis 1966 «Chemical Warfare Center» hieß. Außerdem gab es noch das Versuchsgelände «Aberdeen Proving Ground» und das «San José Project» in der Panamazone. Die «Chemische Schule» des Chemical Warfare Corps verfügte über einen Übungsplatz, auf dem auch Erprobungen chemischer Waffen stattfanden. Während des Krieges wurden drei weitere chemische Arsenale erbaut, das Huntsville Arsenal mit fast 6000 Zivilbeschäftigten, das Pine Bluff Arsenal mit 8000 Zivilbeschäftigten und das Rocky Mountain Arsenal bei Denver mit 2670 Zivilbeschäftigten. Im Edgewood Arsenal betrug 1943 die Zahl der Zivilbeschäftigten etwa 8800.

Dem CWS unterstand während des Krieges die militärbiologische Forschung und Entwicklung. Das neu erbaute militärbiologische (bakteriologische) Forschungszentrum «Camp Detrick», später hieß es Fort Detrick, hatte einen Personalbestand von über 2000. Feldversuchsstationen befanden sich auf der Insel Horn im Mississippi und bei Tooele (Utah). In der Nähe von Terre Haute (Indiana) befand sich eine Produktions-

stätte für biologische Kampfstoffe, die «Vigo Plant». Unter anderem untersuchte man während des Krieges im Camp Detrick das Botulinustoxin.
Die militärbiologische Forschung hatten auch andere Länder aufgenommen, so Deutschland, Japan und Großbritannien. In Großbritannien begann man 1940 mit dem Aufbau der «Mikrobiologischen Forschungsanstalt» in Porton Down (Wiltshire), wo sich bereits seit 1916 die chemische Versuchsanstalt für die Landesverteidigung CDE (Chemical Defence Establishment) und seit 1926 ein Versuchsgelände befanden. Den Ausbau schloß man 1951 ab. Die britische Produktion von DFP soll später im kriegschemischen Zentrum Nance Kuke (Cornwall) fortgeführt worden sein. Hier errichtete man 1951 eine Pilotanlage für Sarin, die seit 1955 nicht mehr genutzt wird.
Australien, das auch in militärchemischen Fragen enge Kontakte mit Großbritannien unterhielt, produzierte in einem Armeebetrieb in Albion, der unter der Leitung der britischen Imperial Chemical Industries (ICI) stand, neben Sprengstoffen und Nebelmitteln auch Kampfstoffe. 1942 lagerten amerikanische Einheiten in Australien fast 900 t Yperit, 140000 ungefüllte chemische Bomben und über 1000 Flugzeugabsprühbehälter.
Alle imperialistischen Staaten hatten sich vor und während des zweiten Weltkriegs auf eine aktive chemische Kriegführung vorbereitet. Die Gefahr, daß das Genfer Protokoll von 1925 erneut verletzt werden könnte, bestand, und der deutsche Faschismus suchte besonders während des Krieges Gründe, es zu ignorieren.
Angesichts der von den imperialistischen Staaten ausgehenden Gefahr, Krieg mit der Sowjetunion und einen Krieg mit chemischen und bakteriologischen Waffen zu führen, trafen die KPdSU und die sowjetische Regierung konkrete Maßnahmen zum Schutz aller Bürger und aller Angehörigen ihrer Armee. Der chemische Dienst der Sowjetarmee wurde erweitert. Neue Geräte zur Entgiftung der Kampftechnik, von Gelände und Straßen, der Bekleidung und zur sanitären Behandlung von Menschen konnten entwickelt und in die Ausrüstung übernommen werden. Der gesamte Personalbestand war mit Schutzmasken, Schutzumhängen und -strümpfen, mit imprägnierter Bekleidung und einem persönlichen Entgiftungspäckchen ausgerüstet. Es bestanden im zweiten Weltkrieg strenge Weisungen, die Einheiten des chemischen Schutzes nur zu ihrem tatsächlichen Verwendungszweck bereitzuhalten und einzusetzen. Die umfangreichen materiellen und organisatorischen Vorkehrungen zum Schutz vor chemischen Kampfstoffen in der Roten Armee und unter der sowjetischen Bevölkerung in den Städten und Industriegebieten waren notwendig, da das gesamte Kampfstoffpotential der Faschisten gegen die Sowjetunion zur Anwendung gekommen wäre. Die Rote Armee zählte in der Welt zu den am besten ausgebildeten und ausgerüsteten Armeen im Schutz vor chemischen und biologischen Kampfmitteln. Das wurde von der faschistischen Armeeführung erkannt und war ein wesentliches Moment zur Verhinderung eines von Deutschland beabsichtigten und gut vorbereiteten chemischen Krieges.

4. Nach dem zweiten Weltkrieg (1945–1975)

Die Forschungen an chemischen und biologischen (bakteriologischen) Massenvernichtungsmitteln setzten die imperialistischen Staaten nach dem Kriege fort, besonders in den USA und in Großbritannien. Die amerikanischen Ausgaben für die Forschung, Entwicklung und Beschaffung chemischer und biologischer Waffen betrugen in den ersten zehn Nachkriegsjahren durchschnittlich 20 bis 30 Millionen Dollar; danach erhöhten sie sich. Sie betrugen 1960 80 Millionen, 1964 180 Millionen, 1968/69 350 Millionen, von denen 240 Millionen für die Beschaffung von Kampfstoffen, phytotoxischen Chemikalien, Nebel- und Brandmitteln und 110 Millionen für die Forschung, Entwicklung und Testung tödlich wirkender Kampfstoffe ausgegeben wurden. 1969/70 wies das Budget allein für das Edgewood Arsenal 323,7 Millionen Dollar aus. Gegenwärtig betragen die Ausgaben jährlich noch etwa 60 Millionen Dollar.

Das ungeteilte Interesse der Forschung galt nach dem Kriege vorerst dem Gebiet der phosphororganischen Verbindungen. Ihre Toxizität ist teilweise um ein vielfaches größer als die der herkömmlichen Kampfstoffe Phosgen, Blausäure und anderer. Die Auswahl bestimmter phosphororganischer Verbindungen als chemische Kampfstoffe führte zu einer Umrüstung der chemischen Bewaffnung und der Schutzmittel.

Amerikanische Militärs sahen in der Einführung der phosphororganischen Kampfstoffe Sarin und Soman in die strukturelle Bewaffnung ihrer Armee einen Beitrag zur Erringung der militärischen Überlegenheit gegenüber der Sowjetunion. Sie unterbanden lange Zeit nach dem Krieg alle Publikationen von Forschungsergebnissen über diese Kampfstoffe. Einen großen Teil der deutschen Unterlagen über Sarin und Soman stellten sie sicher. Der Leiter der IG-Forschungsgruppe, G. SCHRADER, und seine wissenschaftlichen Mitarbeiter waren für mehrere Jahre nach den USA verpflichtet. In seiner zweijährigen Internierung mußte SCHRADER seine Forschungsergebnisse auswerten und bis ins einzelne niederschreiben. Man nahm daher an, daß den sowjetischen Truppen weder Unterlagen noch Produktionsunterlagen in die Hände gefallen wären.

In den letzten Januartagen 1945 besetzten sowjetische Vortrupps das 30 km nordwestlich von Breslau (Wroclaw) gelegene Betriebsgelände der «Luranil- und Anorgano-GmbH Dyhernfurt». Bei einem Gegenangriff gelang es den deutschen Truppen, einen Teil der Produktionsunterlagen sicherzustellen. Die Anlagen selbst fielen unversehrt in die Hände der Sowjetarmee. Da die westlichen Kreise die Zerstörung dieser Anlagen

annahmen, unterwarfen sie das Sarin der militärischen Geheimhaltung. Die Veröffentlichungen über diesen Kampfstoff häuften sich dann in den fünfziger Jahren, nachdem sicher war, daß diese Annahme nicht zutraf. Nach 1946 veröffentlichte Berichte über Vernehmungen deutscher Kampfstoffspezialisten erklärte man kurze Zeit später zu Geheimdokumenten.

Durch die phosphororganischen Kampfstoffe verloren alte taktische Grundsätze und Normen des Einsatzes chemischer Kampfstoffe ihre Gültigkeit. Ihre schnelle und relativ lang anhaltende Wirksamkeit führte zu einer völligen Umgestaltung des Aufklärungs-, Warn- und Schutzsystems. Diese Kampfstoffe zeichnen sich nicht nur durch ihre hohe Toxizität als Inhalationsgifte aus, sondern sie haben auch ein starkes Diffusionsvermögen durch die Bekleidung, durch die verletzte und unverletzte Haut. Die enorme Giftigkeit des Sarins gestattet es, mit modernen Einsatzmitteln extrem hohe Gefechtskonzentrationen über einen längeren Zeitraum in wenigen Sekunden zu schaffen, die alles ungeschützte Leben auslöschen. Mit diesen Kampfstoffen sollen bevorzugt Flächenziele angegriffen werden.

Die Anwendung der nichtphosphororganischen Kampfstoffe gestattete normalerweise eine rechtzeitige Erkennung des chemischen Angriffs und damit in den meisten Fällen das schnelle Einleiten der erforderlichen Schutzmaßnahmen. Die Vervollkommnung der Anwendungsverfahren, die es in wenigen Sekunden ermöglichen, Konzentrationen mit mehrfachen tödlichen Dosen im vorgesehenen Ziel zu schaffen, erlauben bei der Anwendung der farb-, geruch- und geschmacklosen phosphororganischen Kampfstoffe nicht mehr, daß die Auslösung chemischer Alarme von der Identifizierung der Kampfstoffe abhängig gemacht wird. Von nun an galt das unbedingte Gebot, daß alle gegnerischen Überfälle als chemische Überfälle zu gelten haben, bis die chemische Aufklärung einen chemischen Angriff nicht bestätigt.

Obwohl die in den letzten zwei Jahrzehnten entwickelten und ständig verbesserten Schutzmittel in den Armeen einen zuverlässigen Schutz gegenüber phosphororganischen Kampfstoffen bieten, gewährleisten nur das ständige Training mit ihnen, ihre einwandfreie Beschaffenheit, ein guter Pflege- und Wartungszustand die volle Gefechtsbereitschaft der Truppe.

In dem in den vierziger Jahren eröffneten Rocky Mountain Arsenal errichtete die amerikanische Armee nach dem zweiten Weltkrieg eine Produktionsanlage für Sarin, die 1950 ihren Betrieb aufnahm. Bereits zuvor wurde eine in Deutschland demontierte Pilotanlage aufgebaut. Das Arsenal verfügt über umfangreiche Einlagerungsmöglichkeiten für den Kampfstoff, für abgefüllte Sarin-Munition. Im Arsenal befinden sich Abfüllanlagen zum Füllen von Kleinstbomben für die operativ-taktischen Raketen sowie zum Füllen von Artilleriemunition, reaktiven Geschossen für Geschoßwerfer, für Bomben aller Kaliber und für Absprüheinrichtungen. 1952 kam es im Arsenal zu 120 Vergiftungsfällen.

Nach 1959/1960 wurde die Sarinproduktion im Arsenal zeitweilig eingestellt. In dieser Zeit produzierten in den Anlagen mehrere Privatfirmen phosphororganische Insektizide. Im Munitionsabfüllbetrieb des Arsenals wurde vorübergehend in den sechziger

Jahren der neuentwickelte und in Newport produzierte V-Kampfstoff VX in Munition abgefüllt.

Die USA verfügen über mehrere Sarinanlagen. Sie entstanden in Verbindung mit der chemischen Großindustrie. Die vollautomatisch arbeitenden Anlagen werden zu Friedenszeiten nicht voll ausgelastet oder gar nicht benutzt. Sofern sie keine anderen phosphororganischen Verbindungen produzieren, sind sie konserviert.

Seit 1960 erhöhte sich in den USA die Zahl der chemischen Munitionsanstalten. Das stand im Zusammenhang mit der seit 1958 geplanten Aufnahme der Produktion von V-Kampfstoffen.

Verbindungen dieser Art wurden bei Forschungsarbeiten über phosphororganische Insektizide in den Laboratorien der chemischen Industrie hergestellt und untersucht. Zu Beginn der fünfziger Jahre bearbeiteten Labors der britischen Imperial Chemical Industries und die Gruppe SCHRADER der Farbenfabriken BAYER AG in der BRD diese Substanzklasse.

Die militärchemischen Laboratorien im Edgewood Arsenal, in Porton Down, auch solche in Kanada, Belgien und in den Niederlanden setzten die Untersuchungen fort. Bekannt wurden auch die Arbeiten von L. E. TAMMELIN und seinen Mitarbeitern im schwedischen Research Institute of National Defence, die mehrere Phosphoryl- und Phosphorylthiocholinderivate synthetisierten und pharmakologisch untersuchten.

Im Edgewood Arsenal wurde einer dieser V-Stoffe unter der Kodebezeichnung VX als chemischer Kampfstoff ausgewählt. Die Produktion von VX begann Mitte 1961 in der US Army Newport Chemical Plant. Die Investitionskosten für diese Anlage betrugen 13,5 Millionen Dollar. Erbaut wurde die Anlage von der Ford Maschinery Corporation. Sie ist unmittelbar mit Munitionsabfüllanlagen verbunden.

Die V-Kampfstoffe sind giftiger als Sarin oder Soman. Ihre Giftigkeit beim Eindringen durch die Haut beträgt nur etwa $^1/_{1000}$ der des Yperits. V-Kampfstoffe erfordern eine geringe Vergiftungsdichte; durch sie erhöhte sich die Effektivität chemischer Überfälle.

An der militärchemischen Forschung und an der Entwicklung neuer chemischer Waffen waren in den USA von jeher Privatfirmen, besonders die führenden amerikanischen Chemiekonzerne beteiligt. Wissenschaftlich-technische Arbeitsgruppen mit Mitarbeitern des CWS und der Konzerne koordinieren die Arbeit und bestimmen die Forschungskomplexe. Der Chemietrust E. I. Du Pont de Nemours Co., einer der größten der Welt, verfügt über eigene militärchemische Forschungseinrichtungen und über Kampfstoffproduktionsanlagen.

Die Monopolgruppe Du Pont erhielt beispielsweise 1962 12% aller Rüstungsaufträge im Umfange von 1,5 Milliarden Dollar, die vom USA-Kriegsministerium an die amerikanische Rüstungsindustrie vergeben wurden.

In den der Rüstung dienenden Laboratorien und Instituten von Du Pont sind 1400 Wissenschaftler und Angestellte unter anderem auch mit militärchemischen Arbeiten beschäftigt, wovon ein großer Teil im Dienst des CWS steht. Die Gehälter für dieses Personal bezahlt der Staat. Die Erfahrungen dieser Menschen sollen sich natürlich für die Konzerne rentieren. Deshalb werden dem CWS für bestimmte Aufgaben zeitweilig

wissenschaftliche Mitarbeiter «ausgeliehen». Anfang der fünfziger Jahre errichtete der Du-Pont-Trust in Newark (Delaware) ein toxikologisches Forschungsinstitut. Es dient der Untersuchung von physiologischen Veränderungen am menschlichen Organismus, die auf die Wirkung toxischer Verbindungen zurückzuführen sind.

Die amerikanischen Chemiekonzerne gingen immer mehr dazu über, die militärchemischen und militärtoxikologischen Untersuchungen in eigene Regie zu nehmen, um eine größere Effektivität ihrer allgemeinen Forschung zu erreichen. Sämtliche neu synthetisierten Verbindungen werden planmäßig in den einzelnen Forschungs- und Entwicklungsabteilungen grundsätzlich auf ihre militärische Brauchbarkeit geprüft. Die Forschungsergebnisse gehen dem Edgewood Arsenal bzw. den übergeordneten Organen im Pentagon zu.

Das Edgewood Arsenal ist das Ausrüstungszentrum der amerikanischen Armee für alle Forschungs- und Entwicklungsarbeiten für chemische Waffen und Verteidigungsausrüstungen. Das Arsenal beschäftigte Mitte der sechziger Jahre etwa 3700 Zivilbeschäftigte und ist im Staat Maryland einer der Betriebe mit der größten Beschäftigtenzahl. Der militärische Personalbestand beträgt über 1000. Viele neue Laboratorien und Versuchsstationen wurden hier nach dem zweiten Weltkrieg errichtet, unter anderen in den sechziger Jahren mit einem Kostenaufwand von 3,5 Millionen Dollar ein Institut speziell für «supertoxische» Substanzen.

Eng mit dem Edgewood Arsenal verbunden ist der Dugway Proving Ground. Dieses Versuchsgelände zur Erprobung chemischer Waffen nimmt gegenwärtig eine Fläche von 3850 km^2 ein. Der Personalbestand beträgt etwa 1000 Zivilbeschäftigte und ebensoviel Armeeangehörige. Zeitweilig werden zu größeren Erprobungen chemische Einheiten der Forschungsanstalt zugeordnet. Im Jahr finden hier etwa 25 Lehrgänge statt, die sich mit taktischen und anwendungstechnischen Fragen der chemischen und teilweise der biologischen Kriegführung beschäftigen. Diese Lehrgänge werden sowohl von amerikanischen als auch von ausländischen Offizieren höherer Dienstgrade wie auch von Zivilisten besucht.

Dugway verfügt über eine biologische, chemische, meteorologische, waffentechnische und eine Testabteilung. Es unterhält außerdem eine große Tierfarm. Die Basis verfügt über einen Flugplatz. In den sechziger Jahren wurden viele Stationen modernisiert, erhielten neue Ausrüstungen, und die Laboratorien wurden erweitert. Von Zeit zu Zeit finden auf Teilen des Versuchsgeländes für ausgewählte Personen der Presse Versuche statt, um öffentlich in Erscheinung zu treten. Dabei werden nur weniger giftige und dann nur zeitweilig handlungsunfähigmachende Kampfstoffe in ihrer Wirkung vorgestellt, um die Öffentlichkeit von den tatsächlichen Zielen der militärchemischen Forschung in den USA abzulenken. Sie konnten nicht mehr vertuscht werden, als bei einem Test in Dugway 1968 durch einen technischen Defekt an einem Flugzeugabsprühgerät durch ein Strahlflugzeug 1450 Liter VX-Kampfstoff abgesprüht wurden und außer Kontrolle gerieten. Durch Drehung des Windes breitete sich die VX-Wolke in einer nicht vorgesehenen Richtung 72 km vom Absprühort über ein 900 m hohes Gebirge aus und vergiftete dabei 6000 Schafe.

Schon im zweiten Weltkrieg nahm man in den USA die Arbeiten mit phytotoxischen Kampfstoffen auf. Skrupellos wurden die Erkenntnisse der Pflanzenphysiologen, wie die von KÖGL und WENT, in die militärchemischen Konzeptionen einbezogen. In kleinen Mengen fördern gewisse Stimulatoren das Pflanzenwachstum, womit sich höhere landwirtschaftliche Erträge erzielen lassen. Große Mengen derartiger stimulativ wirkender Substanzen töten die Pflanzen. Im Camp Detrick überprüfte man während des zweiten Weltkriegs nahezu 1100 chemische Verbindungen auf ihre phytotoxischen Eigenschaften. Ausgewählt und in den Werken von Du Pont hergestellt wurde die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D). Im Sommer 1945 befanden sich die ersten Schiffsladungen dieser Substanz auf dem Wege zum asiatischen Kriegsschauplatz. Beabsichtigt war, mit 2,4-D die japanische Reisernte zu vernichten. Die inzwischen von der amerikanischen Regierung befohlenen Abwürfe von Kernbomben auf Hiroshima und Nagasaki führten zum Widerruf des Phytogifteinsatzes. Führende Kreise der amerikanischen BC-Forschung bedauerten nach dem Kriege die Nichtanwendung, weil dadurch keine Erfahrungen über die Wirkung pflanzenvernichtender Stoffe gesammelt werden konnten.

Phytotoxische Kampfstoffe kamen 1952 bis 1954 mit amerikanischer Unterstützung durch die Engländer zum erstenmal in Malaya zum Einsatz. In den fünfziger Jahren erfolgten großangelegte Versuche mit phytotoxischen Stoffen auf verschiedenen Pazifikinseln mit dem Ziel, die Dschungelwälder zu entlauben und Ernten sowie überhaupt landwirtschaftliche Kulturflächen zu vernichten.

1961 begannen die USA in Übereinstimmung mit den Saigoner Machthabern in Südvietnam mit phytotoxischen Kampfstoffen Wälder und landwirtschaftliche Nutzflächen zu vernichten und zu vergiften. Der Umfang der Einsätze nahm in den folgenden Jahren zu. Das Ziel der Anwendung pflanzenvernichtender Mittel bestand anfangs darin, strategisch wichtige Straßen, Verkehrsknotenpunkte, Küstengebiete und dergleichen zur besseren Einsicht aus der Luft und zur Verbesserung der Sichtmöglichkeiten für eventuelle Gefechte mit den Volksbefreiungskräften von der natürlichen Tarnung frei zu halten, indem die Bäume durch diese Mittel entblättert wurden (Defolianten). In diesem Jahr betrug die vergiftete Gesamtfläche 560 ha. 1962 waren es bereits 11030 ha. Hunderte Menschen zogen sich schwere gesundheitliche Schäden zu oder starben.

Um den unbeugsamen Widerstandswillen des vietnamesischen Volkes zu brechen, begannen die amerikanischen Aggressoren Getreide- und Reisfelder, Obstplantagen und wertvolles Weideland zu vergiften. Damit sollte der Bevölkerung in den befreiten Gebieten die Ernährungsgrundlage genommen und sie zu einer Umsiedlung gezwungen werden. 1965 trafen die Einsätze eine Fläche von 700000 ha, 1970 waren es über 3 Millionen. Nach den Angaben des Pentagon wurden in Südvietnam 20000 km^2 Wald und Ernten, die 2 Millionen Menschen hätten ernähren können, vernichtet. Bis 1972 versprühten amerikanische Flugzeuge etwa 80 Millionen Tonnen phytotoxischer Kampfstoffe. Weit über 1 Million Menschen erlitten dadurch gesundheitliche Schädigungen, und 1,9 Millionen Hektar Reis- und andere Pflanzungen blieben un-

fruchtbar. In vielen Fällen führten die Einsätze in den betroffenen Provinzen zur vollständigen Vernichtung der gesamten Ernte und des Viehbestandes. Neben der 2,4-D kamen in den Jahren des amerikanischen Vietnamkrieges viele andere Substanzen und speziell entwickelte Mischungen, später bekannt geworden als «Agent Orange», «Agent White» und «Agent Blue», zur Anwendung.

Die Produktion pflanzenvernichtender Mittel in den USA reichte nicht aus, um den militärischen Bedarf in Südvietnam zu decken. Die USA kauften in der ganzen Welt für diese Zwecke Herbizide auf, unter anderem auch in der BRD. Die Anwendung phytotoxischer Kampfstoffe durch die USA in Südvietnam war eine grobe Verletzung des Völkerrechts wie überhaupt menschlicher Normen. Durch den Einsatz sind nach Schätzungen 25000 Kinder unheilbar an dem Down-Syndrom erkrankt. Infolge von Chromosomenbrüchen stagniert ihre körperliche und geistige Entwicklung. Ihre Mütter inkorporierten während der Schwangerschaft den Kampfstoff «Orange».

Nach dem zweiten Weltkrieg setzten die USA 1951 als erste bei dem von ihnen inszenierten Überfall auf die Volksrepublik Korea chemische Kampfstoffe ein. Nach chinesischen Agenturberichten warfen amerikanische Kampfflugzeuge am 23. Februar 1951 auf Stellungen der nordkoreanischen Volksarmee Kampfstoffbomben ab. Am 6. Mai 1951 belegten B-29-Bomber die Stadt Nampo mit Spreng- und Kampfstoffbomben. Etwa 480 Personen starben an den Folgen von Erstickungserscheinungen, und 640 erlitten gesundheitliche Schädigungen. Weitere chemische Luftangriffe auf kleinere Ortschaften erfolgten im Juli und August 1951 sowie im Januar 1952. Zum Einsatz kamen erstickend wirkende, leichtflüchtige Kampfstoffe. Auf der berüchtigt gewordenen Kriegsgefangeneninsel bei Koje-do gingen die amerikanischen Wachmannschaften in vielen Fällen mit reizerregenden Kampfstoffen gegen nordkoreanische Kriegsgefangene vor, die gegen die Behandlungsweise protestierten. Sehr oft warf man die Reizstoffwurfkörper direkt in die Unterkünfte der Gefangenen, was zu schweren gesundheitlichen Schäden führen mußte.

In den folgenden Jahren wandten mehrfach verschiedene Kolonialmächte oder ihre Handlanger chemische Kampf- und Giftstoffe gegen die um ihre Freiheit und nationale Unabhängigkeit kämpfenden Völker an.

Im Mai 1957 forderten kubanische Emigrantengruppen in mexikanischen Zeitungen die UNO auf, Untersuchungen über die von dem amerikahörigen kubanischen Diktator Batista gegen die kubanische Freiheitsbewegung eingesetzten Kampfstoffe anzustellen. Nach diesen Meldungen wurden Kampfstoffe vom Typ des Yperits angewandt.

Das Büro des Imans von Oman in Kairo teilte im Februar 1959 in zwei Denkschriften den Einsatz von Giftstoffbomben durch britische Militärflugzeuge im Gebiet des Dschebel el Achdar mit.

In einem Kommunique der «Befreiungsarmee für die marokkanische Sahara» vom Februar 1958 wird den französischen und spanischen Kolonialtruppen der Einsatz von Kampfstoffbomben über einem Gebiet der spanischen Kolonie Rio de Oro vorgeworfen, die das Viehfutter vergiften sollten.

Im November 1958 beschoß die Artillerie der auf der Insel Quemoy befindlichen

Kuomintangtruppen Einheiten der chinesischen Volksarmee auf dem chinesischen Festland mit langwirkenden Kampfstoffen. 14 Soldaten wurden geschädigt. Die Granaten waren amerikanischer Herkunft. In einer Erklärung warnte die VR China die USA und die Tschiang-Kai-shek-Clique vor der weiteren Anwendung von chemischer Munition und drohte energische Vergeltungsschläge gegen die auf Quemoy stationierten Tschiang-Kai-shek-Truppen an.

Bereits in den vierziger Jahren verfügten die Kuomintangtruppen über größere Vorräte an chemischer Munition, die aus den USA stammten. Ein ausgedehntes chemisches Munitionslager soll sich bei Suchow in Nord-Kiangsu befunden haben.

Der systematische, organisierte Massenmord der deutschen Faschisten in den Vernichtungsfabriken Auschwitz und Treblinka mit Giftstoffen fand in den Konzentrationslagern der südvietnamesischen Ngo-dinh-Diem-Clique seine Fortsetzung. Tausende politische Häftlinge wurden heimtückisch durch vergiftete Speisen getötet. Allein am 1. Dezember 1958 starben im Lager Pho Loi eintausend von sechstausend Häftlingen an den Vergiftungen. Überlebende, die nach Hilfe riefen, wurden erschossen. Tausende verfielen einem langen Siechtum.

Im März 1963 ließ die Diem-Clique in den von den Volksbefreiungskräften kontrollierten Gebieten vergiftetes Salz verkaufen. Unter der Bevölkerung kam es zu vielen Vergiftungsfällen. In den Konzentrationslagern erhielten ausgesuchte politische Häftlinge vergifteten Reis und starben.

Der Gedanke, Giftstoffe zur Vergiftung von Wasserversorgungsanlagen, Nahrungsmitteln und Gebrauchsgütern in Kriegen anzuwenden, um Massenvergiftungen herbeizuführen oder bestimmte Personengruppen auszuschalten, ist alt. Die klassischen Giftstoffe, natürliche oder synthetische, gestatten nur einen beschränkten Einsatz und meist nur in Einzelfällen. Durch Voll- oder Teilsynthesen und durch kontinuierliche Verfahren lassen sich heute hochwirksame Giftstoffe und Toxine in großen Mengen herstellen. Das erlaubt den strategischen Einsatz solcher Gifte als sogenannte «Sabotagegifte». Sie sollen von Agenten, Diversionsgruppen und Rangern angewandt werden. Entsprechend dieser Konzeption konzentrierten sich in den fünfziger und in den folgenden Jahren einige militärische Forschungsinstitutionen in den USA und in Großbritannien in ihrer Arbeit auf extrem hochgiftige synthetische und natürliche Giftstoffe. In den USA begann man schon während des zweiten Weltkriegs mit den Untersuchungen über Bakterientoxine. Sie wurden nach dem Kriege mit Hilfe japanischer Spezialisten fortgesetzt. Die dabei wichtigste Forschungsinstitution war Camp Detrick. Hier gelang es, ein kristallines Botulinustoxin herzustellen, von dem nach Rosebury 1 g etwa 8 Millionen tödliche Dosen für Menschen enthält.

Seitdem widmete man sich immer mehr der Darstellung natürlicher Giftträger von Pflanzen, Tieren und Bakterien. Verschiedene derartige Giftstoffe und Toxine lassen sich auch als Gefechtskampfstoffe einsetzen. Es ist nie konkret bekannt geworden, welche Toxine als chemische Kampfstoffe zur Struktur der Bewaffnung imperialistischer Armeen gehören.

Durch die auf der XXVI. UNO-Vollversammlung 1971 angenommene Konvention

über das Verbot der Entwicklung, Herstellung und Lagerung von bakteriologischen (biologischen) und Toxin-Waffen gelten heute die Toxinkampfstoffe als völkerrechtlich verboten.

Im Dezember 1958 teilte das US Chemical Warfare Corps auf einer Pressekonferenz mit, daß sie psychotoxische Substanzen, sogenannte «Psychochemicals», für militärische Zwecke untersucht hätten. Bereits 1952 hatte das Corps mit zivilen und akademischen Forschungsinstituten Verträge zur Forschung auf dem Gebiet der Psychogifte abgeschlossen. Jährlich gelangten so Tausende psychoaktive Verbindungen zur Begutachtung in das Edgewood Arsenal. Es zeigt sich hier das Bemühen der USA-Militärs, neben den hochtoxischen phosphororganischen Kampfstoffen und den Toxinen eine toxische Waffe einzuführen, die in geringsten Konzentrationen eine zeitweilige Gefechts- und Handlungsunfähigkeit des Gegners bewirkt.

Die Bekanntgabe der Existenz psychotoxischer Kampfstoffe lief in Übereinstimmung mit einem Propagandafeldzug in allen Kommunikationsmitteln der USA und einiger NATO-Länder unter der Losung «War without Death» (Krieg ohne Tote). Die Militärs äußerten zu dieser Zeit die Hoffnung, daß die Entwicklungsergebnisse eines Tages wirksamere psychochemische Waffen sein werden, die als Instrument des Zwanges, der Kontrolle und der Beeinflussung dienen. Grundsätzlich betrachtet man in imperialistischen Ländern derartige Waffen als normale, einsatzfähige Mittel der Kriegführung, deren Anwendung keinen völkerrechtlichen Regelungen widersprechen würde.

Die Mobilisierung der amerikanischen Öffentlichkeit für einen chemischen Krieg, der mit den psychotoxischen Substanzen «humanisiert» werden sollte, verfehlte das Ziel nicht. Die Mittel für die militärchemische Entwicklung und Forschung erhöhten sich seit 1960 fortlaufend und dienten vor allem der Weiterentwicklung hochtoxischer, tödlich wirkender Kampfstoffe und der dafür geplanten Anwendungsmittel.

Seit man 1943 die halluzinogene Wirkung des LSD in einem Laboratorium der Schweizer Firma SANDOZ AG entdeckte, widmete man dem Gesamtproblem der Erzeugung von Modellpsychosen, die zu psychischen Anomalien bei Menschen führen, gesteigerte wissenschaftliche, aber auch militärische Aufmerksamkeit. Schon in den letzten Kriegsmonaten des zweiten Weltkriegs liefen Untersuchungen, um psychoaktive Substanzen als «Gehirnagens» zur Beeinflussung von Gefangenen und zur Erpressung von Aussagen zu benutzen. Bekannt wurde, daß man später die Analoge des Tetrahydrokannabinols untersuchte.

1962 nahmen die USA im Pine Bluff Arsenal eine Produktionsanlage zur Herstellung des BZ in Betrieb. Unter dieser Code wurde eine von Zehntausenden Verbindungen als psychotoxischer Kampfstoff ausgewählt. Seit 1963 wird dieser Kampfstoff in USA-Vorschriften, seit 1966 in den USA-Anwendungsvorschriften zur Anwendung chemischer und biologischer Waffen erwähnt. Feldversuche zur Ermittlung der Effektivität von BZ-Bomben fanden noch im August 1966 statt.

BZ wurde mehrfach versuchsweise von den USA-Aggressoren in Südvietnam eingesetzt. Die Zahl der bekannt gewordenen Anwendungsmittel für BZ hat sich in den letzten Jahren erhöht.

Die amerikanischen Streitkräfte richteten in vielen Ländern der Erde, wo ihre Truppen stationiert sind, chemische Munitionslager ein. Solche befinden sich auf Taiwan, auf den Philippinen, in Südkorea, auf der japanischen Insel Okinawa, in Thailand, auf den Marshall-Inseln (Mikronesien), in der BRD und in anderen Stützpunkten. In Verbindung mit Unfällen und Havarien mußte das Pentagon die Lagerung von chemischen Waffen im Ausland mehrfach zugeben.

1969 bestätigte die BRD-Regierung die Lagerung chemischer Kampfstoffe durch die amerikanischen Streitkräfte in der Bundesrepublik. Solche Lager befanden sich zu dieser Zeit bei Hanau, Hailer, Bernbach, Viernheim, Mannheim und Bad Tölz. Sie wurden mit Billigung der BRD-Regierung im Rahmen der sogenannten NATO-Verpflichtungen eingerichtet. In dem von den USA besetzten Teil Berlin (West) befindet sich ein chemisches Lager.

In der BRD nahmen bereits vor 1954 unter Bruch des Potsdamer Abkommens auch solche chemischen Betriebe die Produktion auf, die während des Krieges chemische Kampfstoffe herstellten. So produzierte die «Anorgane Gendorf» in Oberbayern, die zum IG-Farben-Konzern gehörte und die größte Yperitfabrik Deutschlands war, als «Anorgane US Administration-Gendorf» weiter. Auf amerikanisches Betreiben erfolgte Anfang der fünfziger Jahre eine Modernisierung des Werkes. 1950 waren rund 2000 Personen beschäftigt. Offiziell wurden solche Produkte, wie Äthylenoxid, Äthandiol, Chlor, Chlorkalk, Chloramin, Pentachlorphenol, Wasch- und Textilhilfsmittel angeboten.

Unter Umgehung der Pariser Verträge nahmen in den fünfziger Jahren spanische Tochtergesellschaften von BRD-Firmen die Kampfstoffproduktion auf. Im Rahmen von Abmachungen erfolgten in Spanien gemeinsame Großversuche mit chemischen Kampfstoffen.

Die «Farbenfabriken BAYER AG», ein Teilkonzern der ehemaligen IG-Farben, gründete 1951 in den USA die Tochtergesellschaft «Chemargo Coporation» (Kansas City). Ihre Betriebe stellen unter anderem phosphororganische Insektizide und Herbizide her. Die Erweiterung der Forschungskapazitäten dieser Firma diente der verstärkten militärchemischen Forschung außerhalb der BRD. Diese Firma unterhält enge Beziehungen zum Chemical Warfare Corps und seinen Forschungseinrichtungen. Einen nicht unbeträchtlichen Teil der seit 1961 in Vietnam durch die amerikanische Armee bis 1972 eingesetzten chemischen Kampfstoffe lieferte die Chemargo. Das Zweigwerk der BAYER AG in Dormagen gehört zu den modernsten Betrieben zur Produktion von phosphororganischen Insektiziden. Das Werk nahm 1963 seine Produktion auf. Die hermetisierten und vollautomatisierten Produktionsanlagen, mit denen Insektizide des Typs Systox und Amiton hergestellt werden, sind wie die der Chemargo so konzipiert, daß sich damit phosphororganische V-Kampfstoffe produzieren lassen. Bei einer 50prozentigen Umstellung der Produktion der Chemargo können in deren Anlagen monatlich 400 bis 600 t Kampfstoffe hergestellt werden.

Durch die internationale Verflechtung der Chemiekonzerne der BRD mit amerikani-

schen Konzernen ist die Chemieindustrie der BRD unmittelbar an der kriegschemischen Rüstung der USA bzw. der NATO beteiligt.
Einige BRD-Betriebe nahmen in den fünfziger Jahren die Produktion weniger giftiger chemischer Kampfstoffe wieder auf bzw. unterhalten Kleinstproduktionsanlagen, um die Bundeswehr zu beliefern. Die BRD machte sich 1960 zum Exporteur größerer Mengen von Reizstoffbomben für das südafrikanische Verwoerd-Regime. Bestrebungen der Verwoerd-Faschisten, Kampfstoffe gegen die afrikanische Bevölkerung einzusetzen, gehen auf die engen Beziehungen zur BRD zurück.
Einige Mitarbeiter der ehemaligen kriegschemischen Forschungsabteilungen der IG-Farben arbeiteten in einer im November 1963 gebildeten Spezialgruppe des südafrikanischen sogenannten Verteidigungsrates mit, um die Anwendung von Kampfstoffen unter den dortigen Bedingungen zu prüfen und zu ermöglichen. In Sasolburg bei Johannesburg begann 1965 der Aufbau chemischer Industrieanlagen mit Beteiligung von BRD-Konzernen wie der BAYER AG und der Farbenwerke Hoechst AG. Der Ministerrat der Organisation für Afrikanische Einheit (OAU) stellte im August 1970 fest, daß sich dabei Anlagen zur Produktion von Kampfstoffen befinden. Die Zusammenarbeit der BRD mit dem südafrikanischen Rassistenregime auf dem Gebiet der chemischen Kriegführung ist nur ein Teil eines Komplexes, die Republik Südafrika zu einem mit allen Waffenarten ausgerüsteten militärischen Zentrum in Afrika zu machen, und dient dazu, daß sich beide Staaten im Interesse ihrer imperialistischen Ziele eine uneingeschränkte und unkontrollierte Verfügungsgewalt über nichtkonventionelle Waffen sichern.
Im Rahmen der NATO betreibt die Bundeswehr seit den fünfziger Jahren in eigenen oder in Vertragsforschungsstellen militärchemische Forschung. Ihre zentrale Stelle, besonders aber auch die leitende Abteilung im Verteidigungsministerium, arbeiten auf diesem Gebiet eng mit anderen Staaten zusammen. Die Bundeswehr unterhält auf dem ehemaligen chemischen Versuchsgelände der faschistischen Wehrmacht Munsterlager (Heidkrug) in der Lüneburger Heide die ABC-Erprobungsstelle E 53. Schon im ersten Weltkrieg standen hier Kampfstoffproduktionsanlagen und Munitionsabfüllanlagen. Das Gelände hat eine Größe von 120 km². In massiven Gebäuden befinden sich heute moderne Laboratorien, Klimahallen und andere Versuchsanlagen. Außer dem technischen Personal sind hier Physiker, Chemiker und Veterinäre beschäftigt.
Neben den vielen Instituten und Industrieforschungsstellen, die sich mit militärchemischen und -toxikologischen Problemen beschäftigten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft angegliedert sind, arbeitet auf diesem Gebiet für das Bundesverteidigungsministerium die Frauenhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München. Finanziert wird die Gesellschaft vom BRD-Verteidigungsministerium, vom Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung sowie durch Zuschüsse der BRD-Konzerne. Von ihren 13 Instituten arbeiten 5 überwiegend für das Verteidigungsministerium, davon das Institut für Aerobiologie in Grafschaft (Sauerland), das sich speziell nur mit militärchemischen und -biologischen Forschungsaufgaben beschäftigt. Das Institut wird unmittelbar durch das Bundes-

verteidigungsministerium angeleitet. Zum Kuratorium des Instituts gehören namhafte Wissenschaftler verschiedener BRD-Universitäten. 1968 gehörten dem Institut 70 bis 80 Mitarbeiter an. Es unterhält enge Beziehungen zu entsprechenden NATO-Forschungsstellen. Die Einrichtungen erlauben Arbeiten mit Ultragiften einschließlich der Toxin-Kampfstoffe.

Seit 1956 nehmen Offiziere der Bundeswehr an Ausbildungslehrgängen, Vorführungen, Testungen in amerikanischen Ausbildungs- und Felderprobungsstellen für die chemische Kriegführung teil. In den sechziger Jahren arbeiteten Spezialisten der BRD in Produktions- und Forschungsstätten in Newport, andere hielten sich längere Zeit im Pine Bluff Arsenal auf. Hohe Offiziere der Bundeswehr, unter ihnen der General der Artillerie, der Chef der ABC-Abwehrtruppe und der Kommandeur der ABC-Abwehrschule in Sonthofen (Allgäu), besuchten 1967 das Pine Bluff Arsenal und andere Einrichtungen des Chemical Warfare Corps.

Schon 1962 studierten Bundeswehrspezialisten in Vietnam die Wirkungen des Einsatzes chemischer Kampfstoffe durch die amerikanischen Truppen. In den späteren Jahren nahm die Zahl der Studiengruppen zu, um die an Ort und Stelle gemachten Beobachtungen für eigene militärchemische Konzeptionen zu nutzen. Eine Gruppe von 12 BRD-Chemikern und -Biologen arbeitete 1968 im mobilen BC-Laboratorium des Chemical Warfare Corps in Südvietnam. Ihre besondere Aufmerksamkeit galt den Auswirkungen der Herbizideinsätze zur Vernichtung landwirtschaftlicher Kulturen und zur Entblätterung der Wälder.

Die in den letzten Jahren forcierte Umrüstung der Bundeswehr auf Waffenarten, die sich besonders für den Einsatz chemischer Kampfstoffe eignen, und die verstärkte Anwendung von künstlichem Nebel bei Bundeswehr- und NATO-Übungen zeugen von einer Intensivierung der Vorbereitungen auf eine chemische Kriegführung. Der ABC-Sektor der Bundeswehr untersteht nach dem Strukturschema des Truppenamtes dem General der Artillerietruppen. Bekannt ist, daß alle ABC-Offiziere der Bundeswehr ab Ebene Division Absolventen von Speziallehrgängen des Dugway Proving Ground und der «Chemischen Schule» des US Chemical Warfare Corps in Fort McClellan (Alabama) sind. Die Lehrgänge für ABC-Waffen (CBR Weapons Course) in Dugway befassen sich ausschließlich mit dem Einsatz und der Taktik der chemischen, biologischen und radiologischen Kriegführung.

Von den militärchemischen Forschungsinstituten der NATO, über die fast alle Mitgliedsstaaten verfügen, zählt neben den amerikanischen und britischen das kanadische «Defense Research Establishment, Suffield» (DRES) mit zu den bedeutendsten. Diese Einrichtung verfügt über chemische, biologische und toxikologische Laboratorien. Sie wurde während des zweiten Weltkriegs 1941 errichtet. Neben Versuchsstationen gehört ein Testgelände (Suffield Proving Ground) von etwa 2600 km^2 dazu. In den Laboratorien sollen etwa 300 Mitarbeiter beschäftigt sein. 1967 betrug das Budget etwa 4 Millionen Dollar.

Neben den phytotoxischen Kampfstoffen setzten die amerikanischen Aggressoren und ihre Verbündeten in Südvietnam von Anfang an chemische Kampfstoffe zur Schädi-

gung des menschlichen Organismus ein. Vor 1966 beschränkte sich die Anwendung auf die Unterstützung sogenannter Säuberungsaktionen. Zum Einsatz kamen Chloracetophenon und Adamsit. Später ersetzte man diese Kampfstoffe durch das CS. Dieses wurde nach 1966 mit konkreten taktischen Zielen eingesetzt. Allein für den CS-Einsatz verwendeten die Aggressoren in Vietnam über 30 verschiedene Anwendungsmittel wie Handgranaten, reaktive Geschosse, Kleinstbomben als Luftabwurfmittel, Generatoren, großkalibrige Bomben und Abwurfbehälter sowie 3 verschiedene Typen von Artilleriegeschossen. Während der Bedarf 1963/64 für die Aggression 170 t CS betrug, war dieser 1969 auf 3000 t angewachsen. In vielen Fällen entstanden bei den CS-Einsätzen so hohe Konzentrationen, daß dadurch eine große Zahl ungeschützter Personen getötet wurde.

Der Kampfstoffeinsatz der Amerikaner in Vietnam gehört mit zu den grundsätzlichen militärtaktischen Konzeptionen der USA-Militärs zur Bekämpfung nationaler Befreiungsbewegungen. Für diese Art Kriegführung, bezeichnet mit «Counterguerilla Operations», sind in entsprechenden USA-Vorschriften alle toxischen Kampfmittel, sowohl biologische als auch chemische aller Art, vorgesehen.

Trotz weltweiter Proteste führte der amerikanische Imperialismus in Vietnam mehrere Jahre einen völkerrechtswidrigen, verbrecherischen, menschenfeindlichen Krieg. Dieser Krieg bewies, was auch die Geschichte der Entwicklung der chemischen Kriegführung lehrt, daß die Imperialisten zur chemischen Waffe greifen, wenn herkömmliche Kampfmethoden den Erfolg versagen. Die moralische Überlegenheit des vietnamesischen Volkes konnte nicht mit Giftstoffen und nicht mit Napalm gebrochen werden. Der Einsatz des Brandmittels Napalm durch die amerikanische Armee ist als Teil der chemischen Kriegführung zu werten. Neben den Brandwundenverletzungen dominieren die Vergiftungen durch den weißen Phosphor und besonders durch das bei der Verbrennung gebildete Kohlenmonoxid. Über 50% der tödlich Geschädigten starben an akuten Kohlenmonoxidvergiftungen.

Durch die barbarischen Kriegsmethoden der Amerikaner in Vietnam ermuntert, verwandte Israel bei der Aggression auf seine benachbarten arabischen Staaten 1967 Napalm als Hauptwaffe. Die israelische Armee hatte sich für ihre Aggression auf eine chemische Kriegführung vorbereitet. Kurz zuvor kaufte Israel in Großbritannien große Mengen chemischer Kampfmittel. Die israelische Armee erhielt wenige Tage vor der Aggression auf dem Luftwege aus der BRD 20000 und aus den USA 200000 Schutzmasken.

Nach Mitteilung der palästinensischen Befreiungsfront setzte Israel im Dezember 1969 bei Kampfhandlungen im südlichen Jordantal Giftstoffe ein. Im September 1972 warf ein israelisches Flugzeug auf das libanesische Dorf Kabricha eine Kampfstoffbombe ab. Im Sommer desselben Jahres vergiftete Israel im besetzten Westjordanien landwirtschaftliche Nutzflächen, um in Israel lebende arabische Flüchtlinge an der Rückkehr in ihre Dörfer zu hindern.

Die portugiesischen Kolonialtruppen setzten seit 1965 zur Unterdrückung der Befreiungsbewegung mehrfach Kampfstoffe, Phytogifte und Napalm ein; im Juni 1965

Einsatz von Kampfstoffen in Angola in den Wäldern von Dembos, südlich Golungo Alto. Auf einer Pressekonferenz der Organisation für afrikanische Einheit (OAU) wurde das Salazar-Regime angeklagt, im August 1968 chemische Waffen gegen die Zivilbevölkerung in Guinea-Bissau eingesetzt zu haben. Im September 1968 verurteilt der Antikolonialausschuß der UNO die Anwendung von Napalm und weißem Phosphor durch die portugiesischen Truppen und erhebt Anklage wegen des geplanten Einsatzes von Kampfstoffen und pflanzenvernichtenden Mitteln. Seit Mai 1970 vergifteten die portugiesischen Luftstreitkräfte landwirtschaftliche Nutzflächen in den befreiten Gebieten Angolas und Guinea-Bissaus und vernichteten zwei Drittel der Ernte. Der Einsatz von Kampfstoffen verstärkte sich in den folgenden Jahren. Im Sommer 1972 beteiligten sich südafrikanische Söldner bei den Vergiftungsaktionen in den befreiten Gebieten der portugiesischen Kolonie Moçambique.

Die Informationen, Erfahrungen und Praktiken der letzten Jahrzehnte zeigten, daß der Einsatz chemischer Kampfstoffe oder militärisch verwertbarer Giftstoffe zu den Grundkonzeptionen imperialistischer Armeen gehört. In den USA-Militärkreisen rang man sich schon in den sechziger Jahren zu der Auffassung durch, daß ein Raketenkernwaffenkrieg gegenüber einem Krieg mit anderen Waffen Nachteile mit sich bringt und schließlich das Ende des Imperialismus bedeuten würde. Mit der Anhäufung der Kernwaffen und der Möglichkeit ihrer Anwendung versuchten die Imperialisten die weltpolitischen Probleme in ihrem Interesse zu lösen. Die umsichtige Politik der Sowjetunion im Interesse des Weltfriedens, der Verlust des Kernwaffenmonopols der USA, die absolute militärische Überlegenheit des sozialistischen Lagers und die Veränderung des Kräfteverhältnisses in der Welt haben sie in ihre Schranken verwiesen. Dennoch bezieht der Imperialismus im Sinne seiner Theorie vom «Gleichgewicht des Schreckens» alle unkonventionellen Waffen, einschließlich der chemischen, in seine Rüstungskonzeptionen ein. Die Entwicklung zeigt, daß es falsch ist anzunehmen, daß sich die Militärstrategie der Imperialisten in Kriegen nur auf einer Waffe, etwa der konventionellen oder nuklearen, aufbaut. Die Kampfkraft der imperialistischen Streitkräfte beruht auf dem Zusammenwirken der konventionellen, chemischen, biologischen und nuklearen Waffen.

Man darf nicht annehmen, daß gegenwärtig alle Erkenntnisse der Militärchemie und -toxikologie wie überhaupt die der chemischen Kriegführung bekannt sind. Keine andere Art der militärischen Forschung und Rüstung kann so gut getarnt und verschleiert werden wie die chemische.

In gewissen Zeitabständen organisieren industrielle und militärische Kreise der USA in Verbindung mit gewissen Organisationen und Vereinen Kampagnen zur Gewinnung der öffentlichen Meinung für eine chemische Kriegführung. Mit solchen Phrasen wie die «chemische Kriegführung sei human», es ließe sich mit chemischen Mitteln ein «Krieg ohne Tote» durchführen mobilisieren sie ihre nationale Öffentlichkeit zur Förderung des Gedankens der «Verteidigung der nationalen Interessen» mit den Mitteln der chemischen Kriegführung. Sie bedienen sich dabei solcher Argumente, daß chemische Kampfstoffe keine materiellen Werte zerstören. Industrieobjekte, kul-

turelle Einrichtungen, überhaupt das gesamte ökonomische Potential bliebe erhalten. Als imperialistischer Aggressor könne man sich den Wiederaufbau ersparen. Die Argumente gehen so weit, daß man feststellt, daß die chemische Kriegführung einen großen Teil der Produktivkräfte am Leben läßt, aus denen man das Heer der Arbeitssklaven rekrutiert. Es wird betont, daß die Entwicklung chemischer Waffen nur $^1/_{10}$ der Kosten für die Kernwaffenforschung beträgt und die Produktionsanlagen für die Herstellung chemischer Kampfstoffe auch für die Herstellung in zivilen Bereichen verwendbarer Produkte genutzt werden können. Alles mündet in der Feststellung, daß ein chemischer Krieg unvermeidlich sei, da der künftige Krieg keine Wahl der Waffen gestatte.
Tatsache ist, daß durch chemische Kampfstoffe die Beweglichkeit integrierter Waffensysteme erhöht wird. Sie können wirkungsvoll zur Ausweitung des durch andere Mittel erzwungenen Erfolgs angewandt werden.
Die Anwendung chemischer Kampfstoffe ist seit mehr als zwanzig Jahren nicht mehr eine Angelegenheit von Spezialeinheiten, die man zu Kampfhandlungen mit chemischen Kampfstoffen hinzuzog. Alle Streitkräfte und Waffengattungen der imperialistischen Armeen sind in der Lage, chemische Kampfstoffe aller Art anzuwenden. Deshalb wurden zum Beispiel die entsprechenden Anwendungsvorschriften der USA-Streitkräfte von allen Teilstreitkräften gemeinsam erarbeitet und herausgegeben.
Seit 1925 machten die USA kein Hehl daraus, daß das durch sie mit unterzeichnete Genfer Protokoll für sie unverbindlich sei. Selbst in Felddienstvorschriften der USA-Streitkräfte kam zum Ausdruck, daß «die Vereinigten Staaten nicht Mitglied irgendeines Vertrages sind, in dem die Anwendung von toxischen und nichttoxischen Gasen, Dämpfen, Brandmitteln... bei Kampfhandlungen verboten oder begrenzt ist». Die Ratifizierung des Genfer Protokolls wurde noch im August 1970 durch den USA-Senat abgelehnt, obwohl die XXIV. UNO-Vollversammlung 1969 in der Resolution 2603 auf der Grundlage früherer Resolutionen alle Staaten aufrief, dem Genfer Protokoll beizutreten und es zu ratifizieren, falls sie es noch nicht getan haben. Dieser Aufforderung folgten seitdem über zwanzig Staaten. Erst Anfang 1975 ratifizierte der USA-Senat das Genfer Protokoll von 1925, nachdem ein Jahr zuvor die Amerikanische Chemische Gesellschaft die Regierung dazu aufforderte und in den sowjetisch-amerikanischen Gipfeltreffen 1974 unter anderem weitere Schritte angekündigt wurden, die einem Verbot der chemischen Waffen förderlich sind.
Die Sowjetunion hat sich seit der Unterzeichnung des Genfer Protokolls von 1925 unermüdlich für die Abschaffung chemischer und bakteriologischer Waffen eingesetzt. In ihren Abrüstungsvorschlägen fordert sie neben dem Verbot der Kernwaffen die Vernichtung aller Massenvernichtungsmittel und ein absolutes Verbot einer nuklearen, chemischen und bakteriologischen Kriegführung. Diese Forderungen wurden bereits auf der I. UNO-Vollversammlung erhoben.
Die XXI. Vollversammlung 1966 unterstrich ausdrücklich, daß die chemischen und bakteriologischen Waffen Massenvernichtungsmittel seien, und weist auf die Gefahren hin, die bei Anwendung dieser Waffen für die gesamte Menschheit bestehen. Die Versammlung beauftragte den ständigen Abrüstungsausschuß, eine Übereinkunft über

die Einstellung der Entwicklung und Produktion chemischer, bakteriologischer und anderer Massenvernichtungsmittel sowie über die Entfernung dieser Waffen aus den Rüstungsarsenalen der Völker herbeizuführen. Zur Unterstützung der Bemühungen des Abrüstungsausschusses beschloß die XXIII. UNO-Vollversammlung in einem von Polen mit 22 weiteren Ländern eingebrachten Resolutionsentwurf die Erarbeitung eines Expertenberichts über die verschiedenen Aspekte und Probleme der chemischen und bakteriologischen Kriegführung. Bis Juli 1969 wurde dieser Bericht erarbeitet. Er bildete die Grundlage für weitere Verhandlungen. In dieser Zeit wurde auch der Vertrag über das Verbot der Stationierung von Kernwaffen und anderen Massenvernichtungsmitteln auf dem Meeresboden erarbeitet, der 1970 in Kraft trat.

Die sowjetische Delegation legte mit weiteren 8 Delegationen auf der XXIV. UNO-Vollversammlung einen Konventionsentwurf zum Verbot der Entwicklung, Produktion und Lagerung chemischer und bakteriologischer Waffen und zur Vernichtung vorhandener Bestände vor. Nach einer sehr umfassenden Diskussion wird in der Resolution 2603 erklärt, daß «die chemischen und biologischen Methoden der Kriegführung immer mit Schrecken betrachtet werden und mit Recht von der internationalen Gemeinschaft verurteilt worden sind» und daß sich die Anwendung dieser Methoden ohne Rücksicht auf ihren technischen Entwicklungsstand in bewaffneten Konflikten verbietet. Die USA, Australien und Portugal stimmten dieser Resolution nicht zu und sprachen sich gegen die Einbeziehung von Herbiziden und augenreizenden Kampfstoffen aus. 36 Staaten enthielten sich der Stimme, darunter alle NATO-Staaten, Israel und die Südafrikanische Republik.

In den Sitzungsperioden 1970 sprachen sich die Mehrzahl der Mitglieder des Abrüstungsausschusses für das gleichzeitige Verbot der biologischen und chemischen Waffen aus. Im Verlauf dieser Verhandlungen gaben die USA ihre Obstruktionspolitik nicht auf. Gemeinsam mit Großbritannien und Italien wandten sich die USA gegen das gemeinsame Verbot, erklärten aber ihre Bereitschaft zur Ächtung der biologischen Waffen. Auch hier zeigte sich wieder der Einfluß der amerikanischen Chemieindustrie auf die amerikanische Außenpolitik, um ihre Profite aus der chemischen Kriegführung der USA in Südostasien zu erhalten. Die USA vertraten auf der XXV. UNO-Vollversammlung bei der Erörterung der Abrüstungsfragen unverändert den gleichen Standpunkt. Als alle Anstrengungen zum wirksamen Verbot der biologischen und chemischen Waffen zu scheitern drohten, entschlossen sich die sozialistischen Staaten zur Vorlage des Entwurfs der «Konvention über das Verbot der Entwicklung, Herstellung und Lagerung bakteriologischer (biologischer) Waffen und Toxine und über deren Vernichtung». Die XXVI. UNO-Vollversammlung 1971 nahm in der Resolution 2826 diese Konvention mit einer Stimmenenthaltung (Frankreich) an. Sie wurde seit ihrer Auslegung in den drei Depositärstaaten (Sowjetunion, USA und Großbritannien) von 109 Staaten unterzeichnet. Die Depositärstaaten hinterlegten im März 1975 die Ratifikationsurkunden.

Diese Konvention ist ein wesentlicher Erfolg der konstruktiven Friedenspolitik der Sowjetunion und aller anderen sozialistischen Staaten. Sie verpflichtete alle Vertrags-

partner, die Verhandlungen über das Verbot und die Vernichtung chemischer Waffen fortzusetzen. In Übereinstimmung mit dieser Verpflichtung unterbreiteten die sozialistischen Länder im März 1972 einen Konventionsentwurf über ein wirksames Verbot chemischer Waffen. Trotz jahrelanger Verhandlungen ist es bisher zu keinem Verbot gekommen. Entgegen dem Willen aller friedliebenden Menschen verhindern die USA den Abschluß eines solchen Verbots, um sich die freie Verfügungsgewalt über diese Massenvernichtungsmittel zu erhalten. Diese Einstellung behinderte die Lösung anderer Abrüstungsprobleme. Trotz des eindringlichen Appells des UNO-Generalsekretärs, alles für eine Übereinkunft zu einem Verbot der chemischen Waffen zu tun und dieses als Tagungspunkt der XXVII. Vollversammlung zu behandeln, führte das Jahr 1972 zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Der Abrüstungsausschuß sollte seine Verhandlungen zum Verbot fortsetzen. Während dieser Vollversammlung wurde auf der Grundlage eines Expertenberichts über die Brand- und Napalmwaffen in der Resolution 2933 der Einsatz von Napalm und anderen Brandwaffen in allen bewaffneten Konflikten verurteilt.

Alle weiteren Verhandlungen im UNO-Abrüstungsausschuß in Genf führten 1973 bis 1975 zu keinen Ergebnissen. Mehrmals forderten verschiedene Delegierte die USA auf, echte Verhandlungen über ein Verbot der chemischen Waffen zu ermöglichen, indem sie konkrete Vorschläge für einen entsprechenden Vertrag oder zum sowjetischen Vertragsentwurf einbringen. Noch betreiben die USA und andere imperialistische Staaten eine intensive militärchemische und -toxikologische Forschung und geben große Summen für die Entwicklung neuer chemischer Waffen aus. Trotz der millionenfachen Proteste führten die USA in Vietnam einen Krieg mit chemischen Mitteln. Durch den Einsatz von Kampfstoffen sind Tausende Menschenleben zu beklagen, und Tausende Quadratkilometer Wald und landwirtschaftliche Kulturen wurden vernichtet. Diese barbarische Kriegführung konnte den Sieg des vietnamesischen Volkes über den amerikanischen Imperialismus und seiner Saigoner Clique nicht verhindern. Der von den Imperialisten mehrfach praktizierte chemische Krieg und die vielfältigen Formen und Methoden, die für die chemische Kriegführung erarbeitet, geplant und in ihren militärischen Vorschriften fixiert sind, verpflichten jeden Bürger und Soldaten eines sozialistischen Staates, seine Kraft für die Erhaltung des Friedens und für die Verteidigung des sozialistischen Vaterlandes einzusetzen.

Literaturhinweise

Becher, J. R.: Levisite oder Der einzig gerechte Krieg, Berlin–Weimar 1969.
Brophy, L. P., u. a.: The Chemical Warfare Services, Washington 1959.
Brown, F. J.: Chemical Warfare, Princeton 1968.
Büscher, H.: Giftgas! Und wir? Leipzig 1932.
Clarke, R.: Stumme Waffen, Wien–Hamburg 1969.
Foulkes, C. H.: «Gas» – The Story of the Special Brigade, London 1934.
Frankenberg, E. von: Massenvernichtungswaffen, Berlin 1958.

HANSLIAN, R.: Der chemische Krieg, I. Teil, Berlin 1937.
HANSLIAN, R.: Vom Gaskampf zum Atomkrieg, Stuttgart–Berlin 1951.
HERSH, S. M.: Chemical and Biological Warfare – America's Hidden Arsenal, Indianapolis–New York 1968.
MEYER, J.: Der Gaskampf und die chemische Waffe, Leipzig 1925.
PRENTISS, A. M.: Chemicals in War, New York 1937.
RIELAU, H.: Geschichte der Nebeltruppe, Köln 1966.
ROSE, ST.: CBW – Chemical and Biological Warfare, London 1968.
ROTHSCHILD, J. H.: Tomorrow's Weapons – Chemical and Biological, New York–Toronto–London 1964.
SIPRI: The Problem of Chemical and Biological Warfare, Vol. I bis V, Stockholm–New York 1971 und später.
STÖHR, R.: Die chemischen Kampfstoffe, Berlin 1961.
THULLIER, H. F.: Gas im nächsten Krieg, Zürich–Berlin 1939.
Vietnamese Studies No 29 – 1971: Chemical Warfare, Hanoi 1971.
Weltföderation der Wissenschaftler: Chemische Waffen müssen verboten werden, 1975.
Weltföderation der Wissenschaftler: ABC-Waffen, Abrüstung und Verantwortung der Wissenschaftler. Report über eine internationale Konferenz der Weltföderation der Wissenschaftler, Berlin 21.–23.11.1971.
WOKER, G.: Der kommende Gift- und Brandkrieg, Leipzig 1932.

Chemie der Kampfstoffe

Die chemischen Kampfstoffe gehören mit den Brand- und Nebelmitteln zu den chemischen Kampfmitteln.

Chemische Kampfstoffe sind industriell produzierte chemische Verbindungen, die wegen ihrer toxischen Wirkung in gasförmiger, flüssiger oder fester Form militärisch eingesetzt, den Tod oder die Schädigung an Menschen, Nutztieren oder Nutzpflanzen hervorrufen. Es sind Massenvernichtungsmittel.

Chemische Kampfstoffe sollen bei Gefechtshandlungen gegen die gegnerischen Truppen und im feindlichen Hinterland gegen die Zivilbevölkerung eingesetzt werden, um diese direkt oder indirekt zu schädigen. Einige chemische Kampfstoffe eignen sich auch als Sabotagegifte (Kapitel 14. bis 16.).

Hauptziel des Einsatzes chemischer Kampfstoffe ist

- die Vergiftung der Atmosphäre und
- die Vergiftung von Gelände, Kampftechnik, Industrieobjekten, Verkehrsknotenpunkten, Gebäuden, landwirtschaftlichen Nutzflächen und anderem.

Mit der Vergiftung der Atmosphäre soll eine schnelle Wirkung auf die gegnerischen Truppen erreicht werden. Die Vergiftung von Gelände usw. bezweckt eine sofortige oder spätere Wirkung. Bei Gefechtshandlungen erfolgt die Anwendung chemischer Kampfstoffe im Angriff, in der Verteidigung oder bei Rückzugshandlungen.

Ziel des Kampfstoffeinsatzes gegen Truppen kann die Tötung des Personals, ihre zeitweilige Außergefechtsetzung oder ihre Niederhaltung sein. Der Einsatz zwingt zur Organisation der Maßnahmen zum Schutz vor der Einwirkung und zur Beseitigung der Folgen. Er führt zur Behinderung der Truppen.

Nicht alle giftigen Verbindungen sind als chemische Kampfstoffe verwendbar. Die Zahl der möglichen Kampfstoffe ist groß. In der Struktur der Bewaffnung imperialistischer Armeen befinden sich nur wenige Verbindungen, die darüber hinaus geeignet sind, bezeichnet man als **potentielle Kampfstoffe**. Mit ihrem Einsatz ist zu rechnen. Die Militärchemie erfaßt deshalb alle militärisch geeigneten Verbindungen und untersucht ihre Eigenschaften.

Kampfstoffe und andere militärisch verwertbaren Giftstoffe können auf verschiedenen Wegen in den Organismus gelangen und führen dort zu Vergiftungen. Vergiftungen

lassen sich je nach ihrer Schwere, ihrem Verlauf und ihrer allgemeinen Symptome nicht immer von Krankheiten aus anderen Ursachen scharf abgrenzen. Die Giftigkeit einer Substanz ist keine absolute Eigenschaft. Sie ist die Wirkung chemischer oder chemisch-physikalischer Wechselbeziehungen des Giftes mit dem lebenden Organismus. So betrachtet, ist eine absolute Trennung zwischen den chemischen Kampfstoffen und den biologischen (bakteriologischen) Kampfmitteln nicht möglich, da alle biologischen Prozesse von chemischen oder physikalisch-chemischen Faktoren abhängen.

Die biologische (bakteriologische) Kriegführung verfolgt die gleichen Ziele wie die chemische, aber unter Anwendung lebender Organismen. Menschen, Tiere oder Nutzpflanzen sollen erkranken. Durchaus kann das, was gegenwärtig noch als biologisches Kampfmittel betrachtet wird, später auf Grund neuer Erkenntnisse als «Chemikalie» behandelt werden. In diesem Sinne sind die durch lebende Organismen erzeugten Toxine chemische Substanzen, wenn auch nicht in allen Fällen ihre chemischen Zusammensetzungen bekannt sind. Deshalb werden sie unter die chemischen Kampfstoffe eingeordnet.

Pflanzenvernichtungsmittel und Mittel zur Bodensterilisierung sind, wenn sie für militärische Zwecke zur Vernichtung landwirtschaftlicher Kulturen eingesetzt werden, chemische Kampfstoffe. Sie werden im Teil «Pflanzenschädigende Kampfstoffe» beschrieben.

Natürliche Giftstoffe, die man gegenwärtig kaum großtechnisch herstellt, sind als potentielle Kampfstoffe zu betrachten und werden im Teil «Sabotagegifte» erwähnt.

5. Allgemeine Eigenschaften chemischer Kampfstoffe

5.1.	Physikalische Eigenschaften	76
5.1.1.	Dampfdruck	77
5.1.2.	Siede- und Schmelzpunkt	80
5.1.3.	Sättigungskonzentration	82
5.1.4.	Seßhaftigkeit	85
5.1.5.	Löslichkeit und Lösungen	87
5.1.6.	Anwendbarkeit	94
5.2.	Chemische Eigenschaften	98
5.2.1.	Thermische Beständigkeit	99
5.2.2.	Hydrolytische Beständigkeit	100
5.2.3.	Verhalten gegen Chemikalien	103
5.2.4.	Lagerbeständigkeit	105
5.2.5.	Verhalten gegenüber verschiedenen Materialien	106
5.3.	Toxische Eigenschaften	107
5.3.1.	Schwellenwerte	114
5.3.2.	Letale Dosis	116
5.3.3.	Letale Konzentration	118
5.3.4.	Handlungsunfähig machende Konzentration und Dosis	120
	Kontrollfragen	122
	Literaturhinweise	123

5. Allgemeine Eigenschaften chemischer Kampfstoffe

Im Verhältnis zu den mehreren Millionen bekannter chemischer Verbindungen ist die Zahl der chemischen Kampfstoffe und der militärisch verwertbaren Giftstoffe gering. Die Forderungen, die man an chemische Kampfstoffe hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihrer Anwendbarkeit stellt, sind nicht standardisiert. Voraussetzungen sind selbstverständlich bestimmte Eigenschaften, die die Substanz besitzen muß. Die Summe aller Eigenschaften, die Faktoren und Möglichkeiten der Anwendung der ausgewählten Verbindung, führen zur Gesamteinschätzung. Die physikalischen, chemischen und toxischen Eigenschaften bilden dabei eine Einheit. Die Wirksamkeit der Kampfstoffe auf dem Gefechtsfeld, bei der Anwendung als Diversions- und Sabotagegifte, bei der Vernichtung landwirtschaftlicher Kulturen usw. steht in unmittelbarer Beziehung zu diesen Eigenschaften. Eine solche Beziehung besteht ebenso zur Anwendbarkeit und zur erforderlichen Anwendungstechnik.

Die allgemeinen Eigenschaften der chemischen Kampfstoffe sind die Grundlagen für die Probleme zum Schutz vor chemischen Kampfstoffen. Ihre Kenntnisse erleichtern das Erkennen und Identifizieren der Kampfstoffe. Sie gestatten eine Beurteilung über ihre Entgiftbarkeit oder Nichtentgiftbarkeit und erlauben eine Einschätzung über die möglichen Anwendungsmethoden und -verfahren.

Dabei handelt es sich um allgemeingültige Eigenschaften, die nicht immer für alle chemischen Kampfstoffe typisch sein müssen. Es ist nicht das Ziel des Lehrbuches, die Gesamtproblematik aller allgemeinen Eigenschaften zu erfassen. In den letzten Jahren wurde es zur Tatsache, daß toxische Substanzen, die wegen ihrer weniger guten physikalisch-chemischen Eigenschaften früher als Kampfstoffe nicht oder kaum geeignet erschienen, mit modernen Anwendungsmethoden eingesetzt werden könnten. Vor zwanzig Jahren war die Anzahl von hochmolekularen Verbindungen als chemische Kampfstoffe klein. Heute zeigt sich, daß die wirkungsvollsten chemischen Kampfstoffe hochmolekulare, zum Teil kompliziert aufgebaute Verbindungen sind, die nach alten Auffassungen für die Verwendung als Gefechtskampfstoffe ungeeignete physikalisch-chemische Eigenschaften haben.

An militärisch verwendbare Giftstoffe werden gewisse Forderungen gestellt. Diese Anforderungen sind bei Gefechtskampfstoffen andere als bei Sabotagegiften. Auch werden sie hin-

sichtlich der Eigenschaften bei den Gefechtskampfstoffen unterschiedlich sein. Das ist davon abhängig, ob sie in offensiven oder bei defensiven Handlungen eingesetzt werden sollen oder auf Grund ihrer Eigenschaften nur für bestimmte Handlungen, bei bestimmten meteorologischen Verhältnissen und ähnlichem eingesetzt werden können. Die behandelten allgemeinen Eigenschaften sind für die Beurteilung eines Kampfstoffs wesentlich. Sie sind teilweise Kriterium für bestimmte taktisch-technische Forderungen.

An chemische Kampfstoffe werden folgende taktisch-technische Forderungen gestellt:

- hohe Toxizität, die die unmittelbare Tötung oder Schädigung des Gegners zur Folge hat;
- vielfältige Wirkungsweise, d.h., die Kampfstoffe sollen an verschiedenen Organen wirksam werden, die Vergiftung soll eine komplexe sein;
- schnelle Wirkung mit einer reiz- und symptomlosen Latenzzeit oder
- verzögerter Wirkungseintritt;
- sinnliche Unwahrnehmbarkeit, sie sollen farb-, geruch- und geschmacklos sein;
- je nach dem taktischen Ziel eine lange oder kurze Wirkungsdauer nach der Anwendung in der Atmosphäre haben;
- je nach dem taktischen Ziel eine geringe oder lange Seßhaftigkeit im Gelände, die Kampfstoffe sollen eine gewisse Flüchtigkeit oder keine besitzen;
- vorausberechenbare Ausbreitung in der Atmosphäre in Verbindung mit den meteorologischen und topographischen Verhältnissen;
- gutes Durchdringungsvermögen durch die Bekleidung, Schutzausrüstung, Materialien;
- schnelles Eindringungsvermögen in die Haut;
- Unerkennbarkeit durch analytische Reaktionen oder physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden;
- chemische Stabilität gegenüber atmosphärischen, hydrolytischen und anderen Einflüssen;
- unentgiftbar;
- ökonomisch vertretbare industrielle Massenproduktion mit heimischen Rohstoffen;
- höchstmöglicher technischer Reinheitsgrad des Produktes;
- Lagerstabilität;
- Detonations- und Wärmebeständigkeit;
- entsprechender Dampfdruck;
- niedrige Erstarrungspunkte für flüssige Kampfstoffe;
- höhere Erstarrungspunkte für feste Kampfstoffe;
- Mischbarkeit und Lösungsvermögen;
- Aerolisierbarkeit nicht selbst verdampfender Flüssigkeiten und fester Substanzen.

5.1. Physikalische Eigenschaften

Die chemischen Kampfstoffe lassen sich nach ihren physikalischen Eigenschaften beurteilen. Der chemische Aufklärer kann daraus Schlußfolgerungen über die Anwendungsmöglichkeiten und -mittel, über das Verhalten der Kampfstoffe nach ihrer Anwendung in der Atmosphäre und auf Oberflächen, auf ihre Wirkungsdauer und Seßhaftigkeit sowie auf die Möglichkeiten ihrer Indikation ziehen. Umgekehrt ergeben sich aus seinen Beobachtungsergebnissen Rückschlüsse auf die Art des eingesetzten

Kampfstoffs. Ähnliche Schlußfolgerungen treffen für die Spezialbehandlung zu. Zusammen mit der Betrachtung anderer allgemeiner Eigenschaften und der natürlichen Umweltfaktoren bestimmen die physikalischen Eigenschaften der Kampfstoffe die Notwendigkeit und Intensität der Spezialbehandlung bzw. den Verzicht auf sie. Die Löslichkeit der Kampfstoffe hat nicht nur für den Anwender Bedeutung. Es ist eine wichtige Eigenschaft, die für die Entgiftung, sowohl mit strukturmäßigen als auch mit nichtstrukturmäßigen Mitteln, wichtig ist.

Prinzipiell können chemische Kampfstoffe gasförmig, flüssig oder fest sein. Bevorzugt werden flüssige und feste Verbindungen. Flüssigkeiten besitzen mit den Festkörpern mehr Gemeinsamkeiten in ihren Eigenschaften als mit Gasen. Charakteristisch für sie sind bestimmte Volumina, die Ausbildung von Phasengrenzen, ihre relativ große Dichte, ihre geringe Kompressibilität und thermische Ausdehnung. Wegen ihrer ähnlichen Eigenschaften werden die Flüssigkeiten und Festkörper auch als kondensierte Stoffe bezeichnet.

5.1.1. Dampfdruck

Der Dampfdruck ist eine wichtige physikalisch-chemische Größe für chemische Kampfstoffe. Abgesehen von äußeren Umweltfaktoren, werden durch ihn die Flüchtigkeit und damit die Wirkungsdauer und die Seßhaftigkeit bestimmt. Auch die Anwendbarkeit der Kampfstoffe hängt von ihm ab. Kampfstoffe mit niedrigen Dampfdrücken müssen als Aerosole eingesetzt werden. Das bedingt die Aerolisierbarkeit solcher Verbindungen. Universell einsatzfähig sind Kampfstoffe oder Kampfstoffgemische, die bei tiefen Temperaturen noch einen ausreichend großen Dampfdruck haben, damit eine für die Gefechtskonzentration erforderliche Menge verflüchtigt wird.
Alle kondensierten Stoffe sind bestrebt, in den gasförmigen Zustand überzugehen. Die Teilchen einer Flüssigkeit besitzen nur eine mittlere kinetische Energie. Sie wird durch die jeweilige Temperatur und durch die Wechselwirkungskräfte bestimmt. Somit besitzt ein Bruchteil der Teilchen eine höhere Bewegungsenergie als dem Mittelwert entspricht. Gelangen die energiereichen Teilchen in die Phasengrenzschicht zwischen Flüssigkeit und Gasphase, so reicht ihr Energieüberschuß zur Überwindung der zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte aus. Die Teilchen verlassen den Flüssigkeitsverband und treten in die Gasphase über. Tritt dieser Vorgang in einem System auf, das völlig in sich abgeschlossen ist (gleich geschlossenes System), so bezeichnet man ihn als **Verdampfung.** Ist das System nicht abgeschlossen (gleich offenes System), so handelt es sich um eine **Verdunstung.** Ein solches System liegt bei der Anwendung von chemischen Kampfstoffen vor, sie verdunsten.
Die in geschlossenen Systemen in die Gasphase gelangten Teilchen verhalten sich wie Gasmoleküle. Für sie gelten die Gasgesetze. Die dabei ausgebildete gesättigte Gas-

phase übt dort einen dem Gasdruck völlig analogen Dampfdruck aus. Zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, in dem für eine Zeiteinheit die Zahl der verdampfenden und kondensierenden Moleküle gleich groß ist. Der Dampfdruck hängt also von der Anzahl der in der Gasphase befindlichen Teilchen ab. Er wird durch die Anwesenheit indifferenter Gase nicht beeinflußt. Die Flüssigkeiten verdampfen in gaserfüllten Räumen ebenso wie in evakuierten. Die Kampfstoffe verdunsten also nach ihrer Anwendung unabhängig von den in der Atmosphäre befindlichen Gasen und Dämpfen, sei es in Form von Pulvergasen, Wasserdampf oder anderen gasförmigen Luftverunreinigungen.
Aus den allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen ergibt sich für dieses System für eine konstante Temperatur ein konstanter Dampfdruck (gleich **Sättigungsdampfdruck** p_s). Temperaturerhöhungen oder -erniedrigungen verändern die mittlere Teilchengeschwindigkeit und damit die Bewegungsenergie (BOLTZMANNscher Energieverteilungssatz). Das führt zur Veränderung der Teilchenzahl über der flüssigen Phase und damit zur Änderung des Sättigungsdampfdrucks.

$$p = f(T) \tag{5.1}$$

Eine Temperaturerhöhung hat eine Zunahme des Dampfdrucks zur Folge. Die Dampfdruckkurve zeigt einen exponentiellen Verlauf.
Thermodynamisch ergibt sich die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks aus der allgemeingültigen Beziehung

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_V H}{T(V_{(g)} - V_{(l)})} \tag{5.2}$$

in der $\Delta_V H$ die molare Verdampfungsenthalpie, T die absolute Temperatur, $V_{(g)}$ das Molvolumen des Gases und $V_{(l)}$ das Molvolumen der Flüssigkeit bedeuten. Die rechte Seite der Gleichung enthält nur positive Größen, daher muß der Dampfdruck mit steigender Temperatur zunehmen.
Im Bereich kleiner Dampfdrücke kann die Gleichung mit zwei Näherungsannahmen vereinfacht werden. Wegen $V_{(g)} \gg V_{(l)}$ wird das Volumen der flüssigen Phase ver-

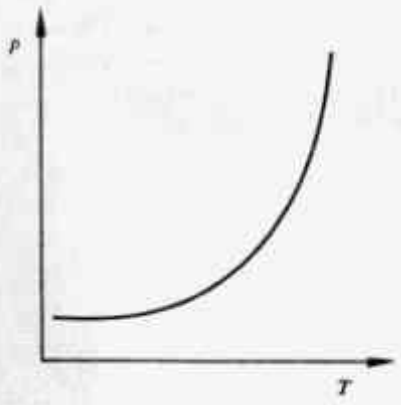


Bild 5.1
Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks einer Flüssigkeit

nachlässigt. Für die Gasphase kann die Gültigkeit der Zustandsgleichung idealer Gase angenommen werden.

$$pV_{(g)} = RT \tag{5.3}$$

$$V_{(g)} = \frac{RT}{p} \tag{5.4}$$

Nach Umformung folgt daraus die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung

$$\frac{dp}{p} \cdot \frac{1}{dT} = \frac{\Delta_V H}{RT^2} \tag{5.5}$$

die, da $dp/p = \ln p$ ist, die Form

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_V H}{RT^2} \tag{5.6}$$

annimmt. R ist die molare Gaskonstante und beträgt 1,986 cal mol^{-1} grd^{-1}. Diese Beziehung gibt das Verhalten der meisten flüssigen Kampfstoffe mit ausreichender Genauigkeit wieder.
Nach Integration in den Grenzen T_1 bis T_2 und Einführung der dekadischen Logarithmen erhält man für praktische Rechnungen

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_V H}{2{,}303 \cdot 1{,}986} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \tag{5.7}$$

Durch die Integration der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung sind die Absolutwerte des Dampfdrucks erhältlich nach

$$\ln p = - \frac{\Delta_V H}{RT} + \text{konst.} \tag{5.8}$$

unter der Voraussetzung, daß die Verdampfungsenthalpie temperaturunabhängig ist. Diese Gleichung entspricht der empirischen AUGUST-Beziehung

$$\lg p = - \frac{A}{T} + B \tag{5.9}$$

in der A und B individuelle Konstanten sind, deren Werte aus zwei verschiedenen Siedepunkten (T_1, T_2) und den dazu gehörenden Drücken (p_1, p_2) berechnet werden können, wenn die Siedepunkte mindestens um 70 grd differieren.

$$\lg p_1 = - \frac{A}{T_1} + B \tag{5.10a}$$

$$\lg p_2 = - \frac{A}{T_2} + B \tag{5.10b}$$

Tabelle 5.1 Konstanten A und B zur Berechnung der Dampfdrücke

Kampfstoff	A	B
Bis-(2-chloräthyl)-thioäther	3117,2	9,4819
Bromzyan	2457,5	10,3282
Diphenylchlorarsin	3288	7,8930
0,0-Diisopropylfluorphosphat	2671	8,872
Methyldichlorarsin	2281,7	8,6944
Phosgen	1326	7,5595
Sarin	2850,9	9,8990
Trichlornitromethan	2045,1	8,2424

Einige in der Militärchemie benötigten Zahlenwerte sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Ebenso wie eine Flüssigkeit besitzt ein Festkörper bei gegebener Temperatur einen konstanten Dampfdruck. Der Temperaturanstieg des Dampfdrucks ist bei ihnen steiler als bei den Flüssigkeiten. Ursache ist dafür die gegenüber der Verdampfungsenthalpie größere sogenannte Sublimationsenthalpie, $\Delta_S H$, die gleich der Summe von Schmelz- und Verdampfungsenthalpie ist.

Bei der Schmelztemperatur T_{Schm} liegen Festkörper und Flüssigkeit nebeneinander im Gleichgewicht vor. Die Dampfdrücke beider Phasen sind hier gleich groß.

5.1.2. Siede- und Schmelzpunkt

Aus den Siede- und Schmelztemperaturen chemischer Kampfstoffe lassen sich Schlußfolgerungen auf ihre möglichen Anwendungsmethoden und -verfahren, auf ihre Wirkungsdauer und ihre Lagerung ziehen. Diese Temperaturen werden zur Identifizierung der Verbindungen herangezogen. Sie sind für organische Verbindungen charakteristisch.

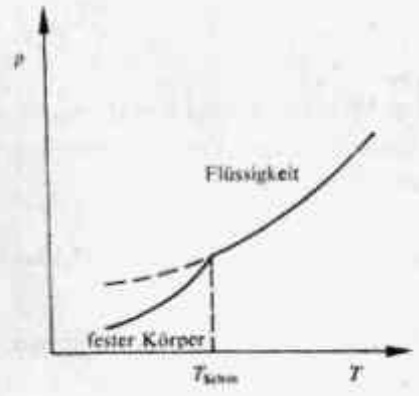


Bild 5.2
Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke eines reinen Festkörpers und der entsprechenden Flüssigkeit

Der Siedepunkt ist als die Temperatur bekannt, bei der der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem äußeren Dampfdruck ist. Er steht in direkter Beziehung zum Dampfdruck. Das gestattet eine Pauschaleinschätzung der Flüchtigkeit und der Wirkungsdauer. Kampfstoffe mit einer niedrigen Siedetemperatur haben einen großen Dampfdruck bei normalen Lufttemperaturen, gleichbedeutend mit einer großen Flüchtigkeit.

Ohne Berücksichtigung der beeinflussenden natürlichen Faktoren schätzt man ein, daß chemische Kampfstoffe mit einem Siedepunkt unter 140 °C **kurzwirkend,** solche mit einer Siedetemperatur über 140 °C **langwirkend** sind.

Die Wirkungsdauer kurzwirkender Kampfstoffe beträgt weniger als eine Stunde, es sind flüchtige Kampfstoffe. Langwirkende Kampfstoffe haben nach ihrer Anwendung eine Wirkungsdauer von über einer Stunde, es sind weniger oder nichtflüchtige bzw. «seßhafte» Kampfstoffe.

Die Abgrenzung bei 140 °C ist keine absolute, da die Wirkungsdauer von den meteorologischen Verhältnissen abhängt. Man kann auch nicht Kampfstoffe mit Siedetemperaturen über 300 °C als langwirkend bezeichnen, da sie nur als Aerosol zur Anwendung kommen und die Wirkungsdauer aerolisierter Kampfstoffe in der Atmosphäre von vielen Faktoren abhängig ist. Handelt es sich um Kampfstoffe, die auch durch Hautkontakt ihre Giftwirkung entfalten, zum Beispiel bei Berührung vergifteter Oberflächen, die mit aerolisierten V-Kampfstoffen vergiftet wurden, dann sind diese seßhaft.

Kampfstoffe mit Siedepunkten über 140 °C setzt man nicht nur zur Vergiftung der Atmosphäre ein, sondern auch zur Vergiftung von Gelände, Kampftechnik usw. Ausgenommen davon sind die zeitweilig außer Gefecht setzenden Kampfstoffe, mit denen nur die Atmosphäre vergiftet wird.

Wie Tabelle 5.4 zeigt, haben einige chemische Kampfstoffe Siedetemperaturen unter 30 °C. Das sind schnellflüchtige Verbindungen mit einer sehr kurzen Wirkungsdauer. Liegen die Siedepunkte unter 20 °C, und lassen sich diese Verbindungen nicht verflüssigen, so sind für sie spezielle Anwendungsmethoden erforderlich. Ob solche Kampfstoffe im modernen Gefecht noch Bedeutung haben, sei dahingestellt. Solche Verbindungen lassen sich indirekt einsetzen. Das trifft für das Kohlenmonoxid und für den Arsenwasserstoff zu. Ihre militärische Verwendung war ursprünglich so vorgesehen, daß diese gasförmigen Verbindungen aus entsprechenden Substanzen nach dem Einsatz entwickelt werden sollten.

Es zeichnet sich immer mehr die Tendenz ab, als chemische Kampfstoffe Verbindungen mit Siedepunkten über 100 °C auszuwählen, da die Handhabung niedrigsiedender Kampfstoffe umständlich ist. Das Um- und Abfüllen ist bei normalen Temperaturen erschwert. In hermetisch abgeschlossenen Behältnissen, sowohl in Transportcontainern als auch in Anwendungsmitteln, steigt bei höheren Außentemperaturen durch die Erhöhung des Dampfdrucks der Innendruck. Das muß bei der Sicherstellung oder bei der Entlaborierung von Kampfstoffmunition beachtet werden.

Hinsichtlich der Anwendung chemischer Kampfstoffe haben ihre Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte eine gewisse Bedeutung. Flüssige Kampfstoffe sollen möglichst niedrige Erstarrungspunkte haben. Ein hoher Siedepunkt und ein niedriger Erstarrungspunkt gestatten den Einsatz zu allen Jahreszeiten. Sarin ist in einem Temperaturintervall zwischen −57 °C und 151,5 °C flüssig. Es kann sowohl im Sommer als auch im Winter eingesetzt werden. Schwefelyperit dagegen erstarrt bei 14,5 °C. Seine Anwendung unter winterlichen Bedingungen ist nur in Mischungen mit gefrierpunkterniedrigenden Verbindungen möglich.

Für feste Kampfstoffe, die als Aerosole eingesetzt werden, soll der Schmelzpunkt nicht zu niedrig, aber auch nicht zu hoch sein. Das Diphenylzyanarsin hat einen Schmelzpunkt um 31 °C. Bei hochsommerlichen Temperaturen schmilzt dieser Kampfstoff in seinen Anwendungsmitteln. Nachteilig wirkt sich das als Kampfstoffkomponente in pyrotechnischen Gemischen aus. Das vermindert den Wert einer solchen Verbindung als Kampfstoff. Geeigneter für pyrotechnische Gemische ist das CS (Schmelzpunkt 95 bis 96 °C). Diese zeitweilig außer Gefecht setzenden Kampfstoffe sind sehr wirkungsvoll, sie sollen als Aerosol in pyrotechnischen Gemischen in vielen Anwendungsmitteln, selbst in Artilleriemunition eingesetzt werden.

5.1.3. Sättigungskonzentration

Wie im Abschnitt 5.1. festgestellt, bildet sich in einem geschlossenen System über einer flüssigen Phase eine gesättigte Gasphase aus. Die bei einer bestimmten Temperatur maximal erreichbare Konzentration bezeichnet man mit **Sättigungskonzentration.** Früher nannte man sie auch «Flüchtigkeit».

Die Sättigungskonzentration ist abhängig von der Natur des Stoffes, vom äußeren Druck, von der Temperatur und damit auch vom Dampfdruck. Sie läßt sich annähernd berechnen nach

$$C_{max} = \frac{M \cdot 273 \cdot p \cdot 10^3}{22{,}4 \cdot T \cdot 760} = \frac{16 \cdot M \cdot p}{T} \text{ in mg} \cdot \text{l}^{-1} \qquad (5.11)$$

in der M die Molmasse des Kampfstoffs und p der Dampfdruck bei der absoluten Temperatur T ist. Sie läßt sich aus der Zustandsgleichung für ideale Gase ableiten.

Bei der Anwendung eines Kampfstoffs liegt ein offenes System vor. Er verdunstet, und die Konzentration verringert sich durch äußere Einflüsse wie Wind, atmosphärische Diffusion, Luftfeuchte usw. Es verlassen weitere Moleküle die flüssige Phase, damit sich immer wieder der Dampfdruck einstellt. Der Kampfstoff verflüchtigt sich auf diese Weise bzw. verdunstet. Das ist mit dem Verbrauch einer bestimmten Energie verbunden, der Verdampfungsenthalpie $\Delta_V H$, die sich aus der Verdampfungsenergie $\Delta_V U$ («innere Verdampfungswärme» wird verbraucht zur Überwindung der An-

ziehungskräfte zwischen den Molekülen der Flüssigkeit) und der molaren Volumenarbeit $p\,(V_{(g)} - V_{(l)})$, «äußere Verdampfungswärme» zusammensetzt.

$$\Delta_V H = \Delta_V U + p\,(V_{(g)} - V_{(l)}) \tag{5.12}$$

Gewöhnlich kann $V_{(l)}$ gegenüber $V_{(g)}$ vernachlässigt werden. Mit Gleichung 5.3 ergibt sich

$$\Delta_V H = \Delta_V U + RT \tag{5.13}$$

Da die Kampfstoffe, sofern sie nicht mit pyrotechnischen Gemischen eingesetzt werden, nach ihrer Anwendung ohne äußere Wärmezufuhr verdampfen, tritt eine Abkühlung der Flüssigkeit auf. Der Wärmeentzug aus der Umgebung kann so groß sein, daß beim Verdunsten eines schnellflüchtigen Stoffes ein Teil erstarrt. Das ist z. B. bei der Blausäure der Fall.

Die Sättigungskonzentration kann mit der Gefechtskonzentration nicht gleichgesetzt werden. Gewisse Relationen zwischen beiden sind möglich, auch zu den tödlichen Konzentrationen. Bei der Anwendung der Kampfstoffe liegen je nach den äußeren Bedingungen die ungefähren Konzentrationen durch Verdampfen um 10^1 bis 10^2 tiefer als die absoluten Sättigungskonzentrationen. Bei den meisten Kampfstoffen sind aber viel höhere Konzentrationen im Gefecht erforderlich, um die angestrebte Wirkung zu erreichen. Dennoch reichen in vielen Fällen die Dampfkonzentrationen aus, um die Atmosphäre in den vergifteten Geländeabschnitten und in Abzugsrichtung, der sogenannten Verdampfungswolke, über eine bestimmte Zeit zu vergiften. Mitunter können das Tage sein, das ist von der Vergiftungsdichte und den äußeren Faktoren abhängig.

Analog zu den Dampfdrücken und Siedepunkten differieren die Sättigungskonzentrationen der verschiedenen Kampfstoffe in weiten Grenzen. Man kann festhalten, daß Kampfstoffe mit kleinem Dampfdruck und einem hohen Siedepunkt (also auch eine geringe Sättigungskonzentration besitzen) demzufolge wenig oder nichtflüchtig sind. Da sie durch Verdampfen die Atmosphäre nicht vergiften, müssen sie gewaltsam verdampft oder verstäubt, im Prinzip aerolisiert werden, z. B. das Adamsit, CS oder V-Kampfstoff. Im Gegensatz dazu ist die Flüchtigkeit der Blausäure so hoch, daß selbst bei Anwendung sehr großer Mengen auf kleinem Raum nur für wenige Minuten eine einigermaßen wirksame Gefechtskonzentration aufrechterhalten werden kann.

Schnellflüchtige, also kurzwirkende Kampfstoffe setzt der Gegner besonders in Überraschungsmomenten zur Vorbereitung unmittelbar bevorstehender Angriffe ein. Weniger flüchtige, also langwirkende Kampfstoffe sollen für längere Zeit die Atmosphäre und das Gelände vergiften, wodurch die Handlungen der Truppe in diesen Gebieten erschwert, behindert, unter Umständen sogar verhindert werden. Schnellflüchtige Kampfstoffe geben kaum Anlaß zur Entgiftung. Erfolgte ein Einsatz langwirkender Kampfstoffe, so ist ihre Entgiftung meist unumgänglich. Das ist abhängig von den äußeren Bedingungen. Hohe Lufttemperaturen, starke Sonneneinstrahlungen auf die vergifteten Objekte, Luftströmungen über die vergifteten Flächen beschleunigen den

Verdunstungsprozeß und machen im günstigsten Falle eine Spezialbehandlung überflüssig.

Die Kenntnis über die Flüchtigkeit der Kampfstoffe bei verschiedenen Temperaturen erlaubt eine rationelle chemische Aufklärung vergifteter Geländeabschnitte. Kampfstoffe von der Art des Schwefelyperits sind oberhalb 20 °C flüchtig genug, um in der Atmosphäre nachweisbare Konzentrationen zu bilden, so daß die Indikation nicht unmittelbar über der Erdoberfläche ausgeführt werden muß und in der Bewegung durchgeführt werden kann. Bei tieferen Temperaturen ist die Indikation nur unmittelbar über der vergifteten Fläche oder durch Probennahme möglich.

Für diese oder ähnliche Handlungen genügt die Faustregel: Bei Temperaturen zwischen 10 °C und 30 °C erhöht sich die Flüchtigkeit eines Kampfstoffs bei einer Temperaturerhöhung um 1 grd bis zu 10%.

Die Beziehungen zwischen den Sättigungskonzentrationen und den Siedepunkten sind auf Bild 5.3 dargestellt. Nach diesen Beziehungen gilt nach Herbst, daß die Flüchtigkeit bei 20 °C

- bei Verbindungen mit Siedepunkten unter 230 °C bei verminderten Siedetemperaturen um 10 grd einer Vergrößerung um das 1,5- bis 1,6fache und
- bei Verbindungen mit Siedepunkten von 230 bis 300 °C um das Zweifache entspricht.

Die Einteilung der Kampfstoffe nach ihren Siedepunkten in kurz- und langwirkende ist keine willkürliche, aber auch keine absolute. Kampfstoffe, deren Siedetemperaturen im Grenzbereich liegen, sind je nach den herrschenden Bedingungen lang- oder kurzwirkend, im Prinzip seßhaft oder flüchtig.

Im Sommer ist das Diphosgen in offenem Gelände etwa 30 min wirksam. Im Winter ist seine Flüchtigkeit geringer. Die Wirkungsdauer kann in günstigen Fällen bis 12 h betragen. Hier muß außerdem die hohe Toxizität mit berücksichtigt werden. Im Sommer kann die Wirkungsdauer des Sarins 4 h betragen, bei entsprechenden meteorologischen und topographischen Verhältnissen kann die Atmosphäre im Winter bis zu 2 Tage vergiftet sein. *

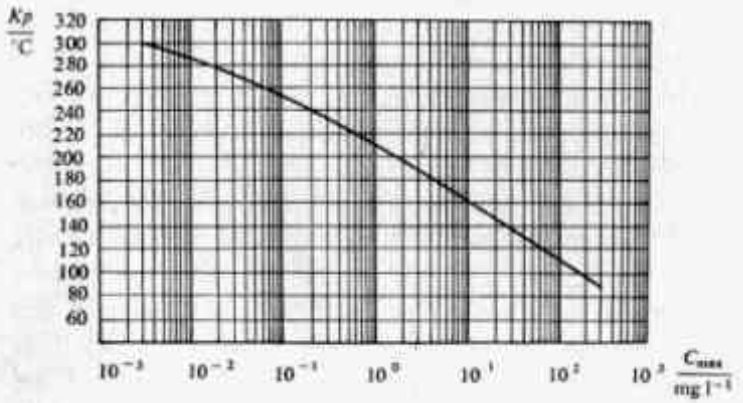


Bild 5.3
Beziehung zwischen Siedepunkt bei 760 Torr und Sättigungskonzentration bei 20 °C

Sarin verdunstet relativ schnell. Wegen seiner hohen Toxizität sind geringe Gefechtskonzentrationen notwendig. Die absolut letale Konzentration beträgt nur 0,1 mg · min · l^{-1}. Diese Konzentration bildet sich durch Verdunsten in ganz kurzer Zeit. Je niedriger bei leicht verdampfenden Kampfstoffen die erforderlichen Gefechtskonzentrationen liegen, um so günstiger wirkt sich das auf die Wirkungsdauer aus. Derartige Kampfstoffe bilden nach ihrer Anwendung nach der Dispersionswolke eine Verdampfungswolke, die ihren Ursprung im Raum des chemischen Überfalls hat und durch Verdunsten des Kampfstoffs von der Bodenoberfläche, Bewachsung usw. zustande kommt.

Die Beständigkeit der Kampfstoffwolken ist von meteorologischen und topographischen Verhältnissen abhängig. Die Wolken können sich mehrere Kilometer vom Entstehungsort wegbewegen. Bis zu einem bestimmten Verdünnungsgrad behalten sie ihre toxische Wirkung. Je giftiger die verdampfenden Kampfstoffe sind, desto größer werden die Ausbreitungstiefen sein. Die prognostische Einschätzung der Wirkungsdauer und der Ausbreitung chemischer Kampfstoffe nach gegnerischen chemischen Überfällen gehört mit zu den Aufgaben im Komplex der Maßnahmen zum Schutz vor Massenvernichtungsmitteln.

5.1.4. Seßhaftigkeit

Die Wirkungsdauer eines Kampfstoffs addiert sich aus der Seßhaftigkeit und der Dauer der Vergiftung in der Atmosphäre.

Die Seßhaftigkeit bezieht sich danach nur auf die Wirkungsdauer des Kampfstoffs auf einer Oberfläche. Kampfstoffe, die einen geringen Dampfdruck besitzen, wenig flüchtig sind, aber für eine längere Zeit offene Oberflächen vergiften, sind seßhaft. Leichtflüchtige Kampfstoffe, z. B. Blausäure oder das Phosgen, sind nicht seßhaft. Sie vergiften Oberflächen nicht. Ihre Wirkungsdauer entspricht der Dauer der Vergiftung der Atmosphäre. Bei seßhaften Kampfstoffen wird die Wirkungsdauer von deren Seßhaftigkeit, also von der Dauer der Vergiftung von Oberflächen bestimmt. Deshalb setzt man im Sprachgebrauch oft Seßhaftigkeit gleich Wirkungsdauer.

Die Seßhaftigkeit eines Kampfstoffs im Gelände und auf Oberflächen ist abhängig von
- den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Kampfstoffs (Dampfdruck, Sättigungskonzentration),
- den meteorologischen Verhältnissen (Windgeschwindigkeit, Luft- und Bodentemperatur, Luftfeuchte),
- den Geländebedingungen (Bodenbeschaffenheit, Bewachsung, Bodenfeuchte),
- der Oberflächenbeschaffenheit (Material, Oberflächenbearbeitung, Form der Oberfläche),

- den Luftströmungen über den Oberflächen (Strömungsgeschwindigkeiten, Wärmeeffekte)

und anderem.

Die Seßhaftigkeit, damit auch die Wirkungsdauer, von Kampfstoffen unter den natürlichen Bedingungen kann nur annähernd rechnerisch erfaßt werden.

Unter gleichbleibenden Laborbedingungen kann die Seßhaftigkeit durch Relation der Verdunstungsgeschwindigkeiten für Kampfstoffe miteinander verglichen werden. Nach LEITNER ist die Seßhaftigkeit

$$S = \frac{v_1}{v_2} = \frac{p_1}{p_2}\sqrt{\frac{M_1 t_2}{M_2 t_1}} \tag{5.14}$$

eines Kampfstoffs der reziproke Wert seiner Verdunstungsgeschwindigkeit v_2 zur Verdunstungsgeschwindigkeit des Wassers v_1, die bei $t_1 = 15\,^{\circ}C$ mit 1 angenommen wird. In der Gleichung sind p_1 der Dampfdruck des Wassers bei 15 °C (12,7 Torr), p_2 der Dampfdruck des Kampfstoffs bei der Lufttemperatur t_2, M_1 die relative Molekülmasse des Wassers und M_2 die des Kampfstoffs.
Die Tabelle 5.2 enthält die Seßhaftigkeitszahlen einiger Kampfstoffe bei 20 °C. Diese Werte ermöglichen einen Vergleich unter den Kampfstoffen. Man kann z.B. erkennen, daß das Schwefelyperit bei 20 °C langsamer verdunstet als Wasser und daß es über 21mal seßhafter ist als Sarin.

Bei niedrigen Temperaturen verdunstet so wenig Schwefelyperit, daß die Atmosphäre nicht ernstlich vergiftet wird. Die Seßhaftigkeit nimmt dagegen zu. Bei mittleren Ver-

Tabelle 5.2
Seßhaftigkeit einiger Kampfstoffe bei 20 °C (LEITNERsche Seßhaftigkeitszahl)

Kampfstoff	Seßhaftigkeitszahl S
Chlorpikrin	0,23
Diphosgen	0,4
Sarin	3,13
Lewisit	9,6
Tabun	58,9
S-Yperit	67

Tabelle 5.3 Seßhaftigkeitszahlen für S-Yperit in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur °C	−10	−5	0	5	10	15	20	25	30
Seßhaftigkeitszahl	1162	690	418	258	162	103	67	44	29

giftungsdichten von 25 g Yperit je m^2 beträgt die Seßhaftigkeit bei unbewachsener oder mit niedrigen Pflanzen bewachsener Erdoberfläche bei 25 °C und mittleren Windgeschwindigkeiten 1 bis 1,5 Tage, unter 10 °C mehrere Tage, in günstigen Fällen eine Woche und mehr.

Wie Tabelle 5.2 zeigt, ist die Seßhaftigkeit des Sarins bzw. dessen Verdunstungsgeschwindigkeit annähernd gleich der des Wassers. Infolge seiner hohen Toxizität entstehen selbst bei niedrigen Temperaturen durch Verdunstung von den vergifteten Oberflächen, wie bereits angeführt, wirksame Konzentrationen. Die Seßhaftigkeit ist, verglichen zum Schwefelyperit, wesentlich geringer und beträgt bei 25 °C nicht mehr als 30 bis 60 min und unter 10 °C bis zu 2 Tagen.

5.1.5. Löslichkeit und Lösungen

Die Löslichkeit oder Mischbarkeit der Kampfstoffe ist für ihre Lagerung, Anwendung, Wirksamkeit, Entgiftung, Erkennung und Bestimmung von Bedeutung.

Als Lösungen bezeichnet man flüssige Mischphasen, in denen eine Komponente, das Lösungsmittel, gegenüber der anderen, dem gelösten Stoff, in hoher Konzentration enthalten ist. Die in geringer Konzentration gelöste Komponente besitzt in reiner Form oft einen anderen Aggregatzustand.

In Mischungen liegen die Komponenten in beliebigen Mengenverhältnissen vor. Flüssigkeiten können vollständig, z. B. Sarin und Wasser, oder teilweise, z. B. Schwefelyperit und Petroleum, oder praktisch nicht mischbar sein, z. B. Stickstoffyperit und

Tabelle 5.4 Dampfdruck, Siedepunkt, Sättigungskonzentration und Wirkungsdauer einiger Kampfstoffe

Kampfstoff	p bei 20 °C	Kp bei 760 Torr	C_{max} bei 20 °C	Wirkungsdauer bei 20 °C
	Torr	°C	$mg \cdot l^{-1}$	
Adamsit	$2 \cdot 10^{-13}$	410	$2 \cdot 10^{-5}$	–
V-Stoff	etwa 10^{-2}	etwa 400	etwa $3 \cdot 10^{-3}$	14–21 d
S-Yperit	0,12	217	0,63	1–2 d
Soman	0,5	167	3,0	10–15 h
Sarin	1,48	151,5	11,3	1–2 h
Blausäure	612	26,5	873	5–10 min

Wasser. Ideale Mischphasen bilden sich mit physikalisch und chemisch ähnlichen Flüssigkeiten. Reale Mischungen besitzen Mischungslücken.
Eine Mischungslücke ist der Konzentrationsbereich, bei dem sich bei zwei begrenzt mischbaren Flüssigkeiten zwei getrennte Phasen bilden.
Viele Kampfstoffe lassen sich in Lösungen einsetzen. Verwendung fanden z. B. Lösungen von Chlorazetophenon in Chloroform und Chlorpikrin. Mischungen von Kampfstoffen mit anderen Kampfstoffen bzw. mit giftigen Flüssigkeiten oder neutralen Lösungsmitteln sollten unter anderem nicht ausreichende physikalische Eigenschaften der Kampfstoffe kompensieren, um sie zu allen Jahreszeiten einsatzfähig zu machen. Man bezeichnet diese als **taktische Gemische.**
Mit der Herstellung taktischer Kampfstoffgemische beabsichtigt man im wesentlichen folgendes:
- die Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Kampfstoffen, die im Bereich der Lufttemperaturen fest werden und dadurch an Wirksamkeit verlieren;
- die Erniedrigung des Dampfdrucks, um die Flüchtigkeit zu verringern und die Seßhaftigkeit zu erhöhen;
- die Änderung des Aggregatzustands des Kampfstoffs bei Temperaturen, unter denen er angewandt werden soll;
- die Änderung der Viskosität zur Verbesserung der Aerolisierbarkeit, der Versprühbarkeit, der Seßhaftigkeit und Haftfähigkeit, um unter anderen die Entgiftung zu erschweren;
- zur Erhöhung der Vernichtungswirkung durch kombinierte Giftwirkungen bzw. zur Begünstigung der perkutanen Wirkung einiger Kampfstoffe.

Die meisten chemischen Kampfstoffe sind in Wasser nicht oder nur begrenzt löslich. Bei der Verwendung wäßriger Entgiftungsflüssigkeiten spielt die Beeinflussung des Löslichkeitsgleichgewichts eine wesentliche Rolle. Bei der beabsichtigten Vergiftung von Wasser soll es möglichst nicht beeinflußt werden, was sich jedoch infolge hydrolytischer Einflüsse nicht verhindern läßt.
Bekanntlich begünstigen Temperaturerhöhungen die Löslichkeit und Mischbarkeit. Das trifft z. B. auch für die Mischbarkeit von Schwefelyperit in Dieselöl zu. Bei etwa 30°C sind beide Komponenten unbegrenzt mischbar. Sie bilden eine homogene Mischphase. Unterhalb 30°C sind sie nur begrenzt mischbar. Sie bilden zwei flüssige Phasen aus.
Die meisten der gegenwärtig wichtigsten Kampfstoffe sind in der Lage, durch die Haut in den Organismus einzudringen und sich so über den ganzen Körper zu verteilen. Das setzt die Lipoidlöslichkeit des Kampfstoffs voraus. Auch diese hängt von der Temperatur ab. Die Lipoidlöslichkeit hautschädigender Kampfstoffe verdoppelt sich bei Temperaturerhöhungen um etwa 10 grd. Die Folge ist, daß der Kampfstoff schneller durch die Haut eindringt.
Die Erniedrigung des Dampfdrucks und des Schmelzpunkts hängen nicht von der Natur der gelösten Stoffe ab, sondern von ihrer Molzahl. In Zweikomponentenphasen bestimmen zwei Eigenschaften die thermodynamischen Funktionen. Das sind die

Zahl der Moleküle der einzelnen Komponenten und die individuellen Wechselwirkungen zwischen den gleichen und verschiedenen Molekülen.
Taktische Kampfstoffgemische sind homogene Mischphasen, auf die die thermodynamischen Funktionen für Phasengleichgewichte anwendbar sind.
Besitzt in diesen Mischungen nur die Komponente mit hoher Konzentration einen merklichen Dampfdruck, so existiert im Prinzip ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dieser Komponente als flüssige Phase und dem Dampf dieser Komponente. Es liegt eine ideale Mischung vor. Für sie gilt, daß der Dampfdruck der Lösung (p_i) gleich dem Produkt aus dem Dampfdruck (p_{0i}) und dem Molenbruch (x_i) des reinen Lösungsmittels ist (RAOULTsches Gesetz).

$$p_i = x_i p_{0i} \tag{5.15}$$

Ist x_1 der Molenbruch der überschüssigen Komponenten und x_2 der der gelösten, schwerflüchtigen, so ist mit $x_1 = 1 - x_2$

$$p = (1 - x_2) p_{01} \tag{5.16}$$

bzw.

$$x_2 = \frac{p_{01} - p}{p_{01}} = \frac{\Delta p}{p_{01}} \tag{5.17}$$

In ihr ist $\Delta p/p_{01}$ die relative Dampfdruckerniedrigung, sie ist gleich dem Molenbruch des gelösten Stoffes. Der Dampfdruck der im Überschuß vorhandenen Komponente wird durch die wenig flüchtige Komponente beeinflußt.
Haben in binären Mischungen beide Komponenten einen merklichen Dampfdruck, ergibt sich der Dampfdruck der einzelnen Komponenten nach dem RAOULTschen Gesetz.

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} p_{01} = x_1 p_{01} \tag{5.18a}$$

$$p_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} p_{02} = x_2 p_{02} \tag{5.18b}$$

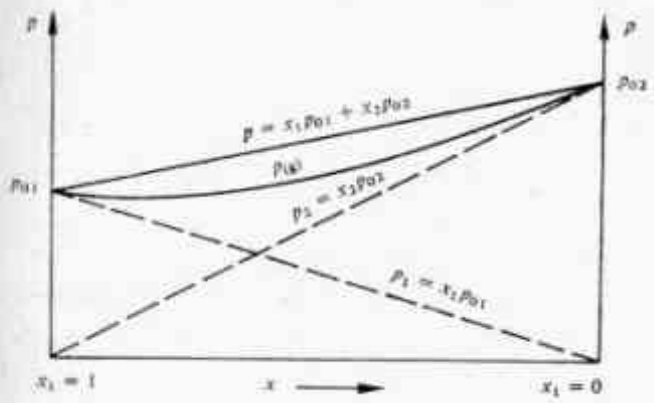


Bild 5.4
Isothermes Dampfdruckdiagramm eines Zweikomponentensystems

Tabelle 5.5 Der Dampfdruck von Schwefelyperit-Chlorpikrin-Gemischen bei 40 °C in Torr

Gehalt Chlorpikrin in 10^2 Mol.%	Partialdampfdruckwerte berechnet nach RAOULT			
	Chlorpikrin p_1	S-Yperit p_2	p_M	p experimentell
1	49,9	0	49,9	–
0,9	44,91	0,05	44,96	46,2
0,8	39,9	0,09	40,0	42,0
0,7	34,9	0,14	35,1	37,7
0,6	29,9	0,18	30,1	33,0
0,5	24,99	0,23	25,2	28,2
0,4	19,96	0,276	20,24	23,0
0,3	14,97	0,32	15,29	18,0
0,2	9,98	0,368	10,35	12,7
0,1	4,99	0,41	5,40	6,8
0	0	0,46	0,46	–

Der Dampfdruck p über flüssige Zweikomponentensysteme setzt sich additiv aus den Dampfdrücken der einzelnen Komponenten (Partialdrücken) zusammen.

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_{01} + x_2 p_{02} \tag{5.19}$$

Mit $x_1 = 1 - x_2$ ergibt sich

$$p = x_2 (p_{02} - p_{01}) + p_{01} \tag{5.20}$$

Tabelle 5.5 und Bild 5.5 enthalten die berechneten und experimentellen Dampfdruckwerte von Schwefelyperit-Chlorpikrin-Gemischen, die das annähernd ideale Verhalten solcher Kampfstoffmischungen erkennen lassen.

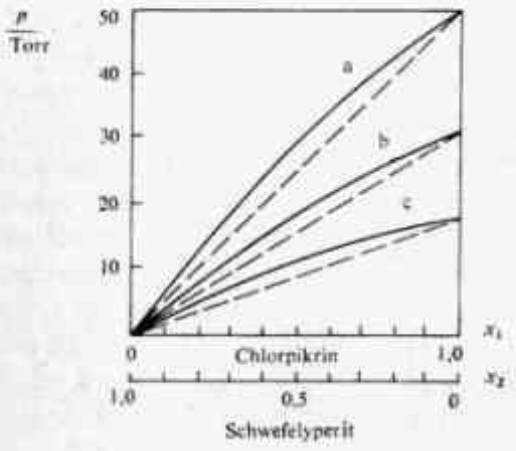


Bild 5.5
Dampfdruckdiagramm von Chlorpikrin-Schwefelyperit-Gemischen bei (a) 40 °C, (b) 30 °C und (c) 20 °C

Die Verdampfung eines Gemischs ist anders als die einer reinen Komponente. Bei Mehrkomponentensystemen weicht die Zusammensetzung der Gasphase von der Zusammensetzung der flüssigen im allgemeinen ab. Die leichtflüchtige Komponente verdampft schneller aus der Mischung als die schwerflüchtige und reichert sich in der Gasphase an. Bezogen auf ein Phosgen-Yperit-Gemisch, würde nach dem Verdampfen des Phosgens das Yperit flüssig oder fest zurückbleiben. In der Gasphase ist die Yperitkonzentration weit geringer als die des Phosgens.
Das Verhältnis der Dampfdrücke p_1/p_2 beider Komponenten in

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{x_1 p_{01}}{x_2 p_{02}} \tag{5.21}$$

ist gleich dem Verhältnis der Molenbrüche in der Gasphase x_1'/x_2', und es ergibt sich

$$\frac{x_1'}{x_2'} = \frac{x_1 p_{01}}{x_2 p_{02}} \tag{5.22}$$

Ist die Komponente 1 das Phosgen mit $p_1 > p_2$, dann muß $x_1' > x_1$ sein.
Man strebt bei Kampfstoffgemischen, die zur Vergiftung der Atmosphäre benutzt werden sollen, an, daß sie beim Verdampfen in der Gasphase möglichst die gleiche Zusammensetzung haben wie im Gemisch. Durch geeignete Mischungen, in denen die Konzentrationen der Komponenten in einem bestimmten Verhältnis zu ihren Verdampfungsgeschwindigkeiten stehen, lassen sich annähernd gleichbleibende Konzentrationsverhältnisse erreichen. Solche Mehrkomponentensysteme bezeichnet man als «stetig verdampfende Gemische».
Das RAOULTsche Gesetz gilt für stark verdünnte Lösungen, sogenannte ideale Lösungen. Kampfstoffgemische zeigen Abweichungen. Sie sind nichtideale Lösungen. Sind bei ihnen die Anziehungskräfte zwischen den Komponenten wirksamer, so wird der Übergang in die Gasphase erschwert. Die Partialdampfdrücke der Komponenten sind kleiner als bei idealem Verhalten.

$$p_i < p_{0i} x_i \tag{5.23}$$

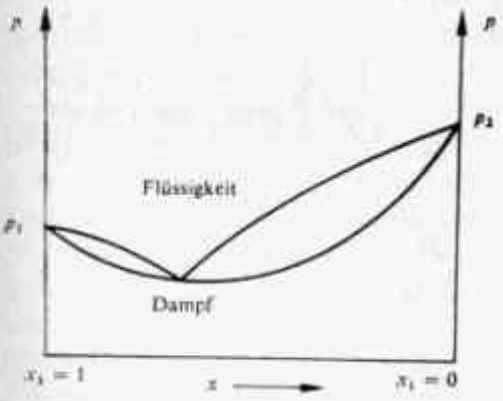


Bild 5.6
Dampfdruckdiagramm eines Zweikomponentensystems mit Dampfdruckminimum

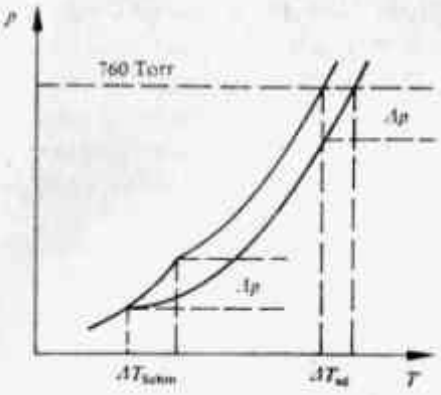


Bild 5.7
Siedepunkterhöhung ΔT_{Sd} und Schmelzpunkterniedrigung ΔT_{Schm} von flüssigen Mischphasen mit einer flüchtigen Komponente

Die Mischung erfährt eine Dampfdruckerniedrigung, die bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Minimum aufweist (vgl. Bild 5.6).
Im Minimum ist der resultierende Dampfdruck der Mischung kleiner als der Dampfdruck der Einzelkomponenten. Die flüssige und die Gasphase haben hier die gleiche Zusammensetzung.
Bei der Herstellung bestimmter taktischer Kampfstoffgemische strebt man eine maximale Dampfdruckerniedrigung an. Damit wird eine größere Seßhaftigkeit erzielt. Zugleich ist eine Dampfdruckerniedrigung mit der Erhöhung des Siedepunktes und einer Schmelzpunkterniedrigung verbunden.
Die ungünstigen, hohen Schmelzpunkte einiger Kampfstoffe, z. B. des Schwefel- und Stickstoffyperits, erschweren deren Anwendung im Winter. Um den Einsatz zu ermöglichen, werden Mischungen dieser Kampfstoffe mit anderen Kampfstoffen oder organischen Lösungsmitteln hergestellt. In den Tabellen 9.5 und 9.6 (Seite 264) sind die Erstarrungstemperaturen einiger Schwefelyperitgemische angegeben.
Die Schmelzpunkterniedrigung läßt sich berechnen nach

$$\Delta T = K \frac{m_2}{m_1 M_2} \tag{5.24}$$

T ist die Schmelzpunkterniedrigung in grd, K ist die kryoskopische Konstante in grd, m_2 die Masse des gelösten Stoffes in kg, M_2 seine relative Molekülmasse und m_1 die

Tabelle 5.6
Kryoskopische Konstante einiger Lösungsmittel

Lösungsmittel	K / 10^3 grd
Wasser	1,86
Benzol	5,07
Schwefelyperit	6,57
Nitrobenzol-	6,89
Tetrachlormethan	29,8

Masse des Lösungsmittels in kg. Die Erniedrigung der Schmelztemperatur ist proportional der Dampfdruckerniedrigung; sie läßt sich aus dem RAOULTschen Gesetz und der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung ableiten. Bild 5.7 zeigt graphisch die Siedepunkterhöhung und Schmelzpunkterniedrigung.
Je kleiner die Molekülmasse des gelösten Stoffes ist, um so größer ist die Schmelzpunkterniedrigung. Wie Tabelle 9.6 (Seite 264) zeigt, sind z. B. große Mengen DFP erforderlich, um den Erstarrungspunkt des Schwefelyperits von 14,5 °C durch Mischung mit DFP auf −15 °C herabzusetzen.
Niedrigste Erstarrungstemperaturen erhält man, wenn die Mischungskomponenten möglichst dicht beieinanderliegende Schmelzpunkte haben und sie in etwa gleichen Mengen miteinander vermischt werden, z. B. erstarrt ein 1:1-Schwefelyperit-Benzol-Gemisch bei −18,1 °C (Benzol hat einen Schmelzpunkt von 5,5 °C).
Heute wird man kaum noch Mischungen von Kampfstoffen mit großen Anteilen toxisch indifferenter Lösungsmittel bereitstellen, es sei denn, daß diese Lösungsmittel die Giftwirkung des Kampfstoffs um ein mehrfaches verbessern, wie Zusätze von Dimethylsulfoxid zur Erhöhung der perkutanen Wirkung einiger Kampfstoffe. Günstig sind Kampfstoffgemische zwischen Kampfstoffen gleicher toxischer Wirkung, z. B. Gemische von Schwefelyperit mit Sauerstoffyperit oder Lewisit und anderen arsenorganischen Verbindungen, aber auch Gemische zwischen Kampfstoffen mit verschiedenen toxischen Wirkungen, z. B. Yperit-Sarin-Gemische.
Mit derartigen Kampfstoffkombinationen lassen sich außergewöhnliche Vernichtungswirkungen erzielen. Solche Gemische stellen hohe Anforderungen an die Aufklärung, Entgiftung, sanitäre Behandlung wie überhaupt an die medizinische Betreuung des Vergifteten.

Eine Erhöhung des Dampfdrucks ist bei Mischungen physikalisch möglich, wenn die zwischen den Komponenten wirkenden Anziehungskräfte kleiner sind als bei den reinen Komponenten. Im Prinzip tritt es auf, wenn die Wirkungskomponenten selbst schon einen relativ hohen Dampfdruck haben, wie Schwefelkohlenstoff, Äther, Azeton, Amine, Hexan, Heptan. Im Maximum haben diese Gemische in beiden Phasen die gleiche Zusammensetzung. Militärisch haben derartige Gemische kaum noch Bedeutung.

Durch Vermischen der Kampfstoffe kommt es zu Viskositätsänderungen. Meist strebt man höhere Viskositäten an, als sie die Kampfstoffe haben. Das hat Bedeutung für die Anwendung aus Flugzeugabsprühgeräten und für andere Anwendungsmittel, um eine bestimmte Tropfengröße zu erhalten. Zur Erhöhung der Viskosität setzt man den Kampfstoffen hochpolymere Stoffe als Verdicker zu. Durch die verdickte Oberfläche verdampft der Kampfstoff weniger, die Tropfengröße bleibt in den angestrebten Bereichen. Extrem viskose Kampfstoffe sind sehr haftfähig. Der Kampfstoff hat eine längere Seßhaftigkeit, er läßt sich schlechter von den befallenen Oberflächen entfernen, und die Entgiftung wird erschwert.
Die Kenntnis über die Löslichkeit der Kampfstoffe ist für ihre Entgiftung wichtig.
Am günstigsten wird eine Entgiftung des Kampfstoffs sein, wenn er und das Entgif-

Tabelle 5.7 Löslichkeit einiger Kampfstoffe

Kampfstoff	Löslichkeit in Wasser	Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln
Adamsit	praktisch unlöslich	begrenzt löslich
S-Yperit	praktisch unlöslich	gut löslich
V-Stoff	begrenzt löslich	gut löslich
Soman	begrenzt löslich	gut löslich
Sarin	gut löslich	gut löslich
Blausäure	gut löslich	gut löslich

tungsmittel in einer homogenen Phase vorliegen, sich beide in dem gleichen Lösungsmittel lösen. Neuzeitliche Entgiftungsmittelsysteme erfüllen diese Forderung. Da sich die meisten Kampfstoffe nicht in Wasser lösen, sind organische Lösungsmittel erforderlich. Dennoch bedient man sich wäßriger Entgiftungsflüssigkeiten, die in relativ großen Überschüssen zur Entgiftung von Oberflächen der Technik, von Straßen usw. angewandt, eine annehmbare Löslichkeit der Kampfstoffe gewährleisten. Die richtige Wahl des Lösungsmittels für Entgiftungsreaktionen mit maximalsten Reaktionsgeschwindigkeiten zu treffen gehört zu den Aufgaben der Militärchemie.

Korrosionsunbeständige Materialien, empfindliche Meßgeräte und ähnliches, die nicht mit Entgiftungsflüssigkeiten behandelt werden können, kann man durch Verwendung reiner organischer Lösungsmittel entgiften, indem der Kampfstoff vom Objekt gelöst wird.

Die Löslichkeit der Kampfstoffe in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln und in Wasser spielt eine große Rolle in der Kampfstoffanalytik bei der Bearbeitung der verschiedensten Probenmaterialien. Hier sind solche Lösungsmittel als Extraktionsmittel auszuwählen, die am besten lösen.

Häufig benutzte Lösungsmittel sind Äther, Petroläther, Alkohole, halogenierte Kohlenwasserstoffe u. ä. Auch zur Entnahme von Luftproben bedient man sich gern der Lösungsmittel, durch die die vergiftete Luft geleitet und der Kampfstoff absorbiert wird. Auf der Extraktion und der Absorption mit und in Lösungsmitteln basieren einige Trennungsverfahren der Kampfstoffanalytik.

5.1.6. Anwendbarkeit

Wie gezeigt wurde, sind die chemischen Kampfstoffe in ihren physikalischen Eigenschaften außerordentlich verschieden. Das trifft auch auf ihre chemischen und toxischen Eigenschaften zu. Da für die Verteilung (Dispersion) der Kampfstoffe in der Atmosphäre oder zur Vergiftung des Erdbodens technisch bedingt nur bestimmte Anwendungsmethoden und -verfahren

in Frage kommen, eignet sich nicht jeder Giftstoff als Kampfstoff. Auch kann nicht jeder Kampfstoff mit allen Methoden angewandt werden. In den letzten Jahren tat man in den USA sehr viel, um die Anwendungsmethoden zu vervollkommnen, so daß eine relativ große Zahl physikalisch unterschiedlicher Stoffe anwendbar wurden. Es werden dabei auch gewisse Nachteile mit in Kauf genommen, z. B. bei der Verwendung von pyrotechnischen Gemischen, denen Kampfstoffe beigemischt sind, entstehen sichtbare Kampfstoffwolken.

Physikalisch-chemisch gesehen, bilden sich nach der Anwendung in Abhängigkeit von der Methode in der Atmosphäre
- grobdisperse Systeme, Tropfen und Tröpfchen, mit einem Durchmesser $> 10\,\mu m$,
- feindisperse Systeme, Aerosole, mit einem Durchmesser $< 10\,\mu m$ und
- Dämpfe.

Bei Inanspruchnahme der Detonation bildet sich ein Gemisch aus Tropfen, Tröpfchen und Aerosol. Hat der Kampfstoff einen relativ großen Dampfdruck, gehen diese in der Luft oder später, nach dem Absetzen der Tropfen und Aerosole auf dem Boden, in Dampf über.
Chemische Kampfstoffe mit einem geringen Dampfdruck müssen zur Vergiftung der Atmosphäre aerolisiert werden. Um mit flüssigen Kampfstoffen Gelände, Kampftechnik, Personal usw. zu vergiften, genügt eine grobdisperse Verteilung. Moderne Anwendungsmittel sind funktionell so aufgebaut, daß sie die Kampfstoffe feindispers verteilen. Diese Einsatzform ist am wirkungsvollsten.

Je nach der Größe der Partikel kann ein Aerosol mehr oder weniger tief in den Atemtrakt eindringen. Partikel im Größenbereich von 5 bis 20 μm verbleiben in den oberen Atemwegen, während solche von 1 bis 5 μm bis in die Lungenbläschen gelangen. Sehr kleine Partikel (0,2 bis 0,6 μm) werden wieder ausgeatmet (s. Bild 5.8).
Man wird für weniger flüchtige Kampfstoffe Anwendungsmethoden wählen, bei denen sich Partikel in Größen $< 10\,\mu m$ bilden. Für Toxinkampfstoffe soll die Partikelgröße etwa 1 μm betragen

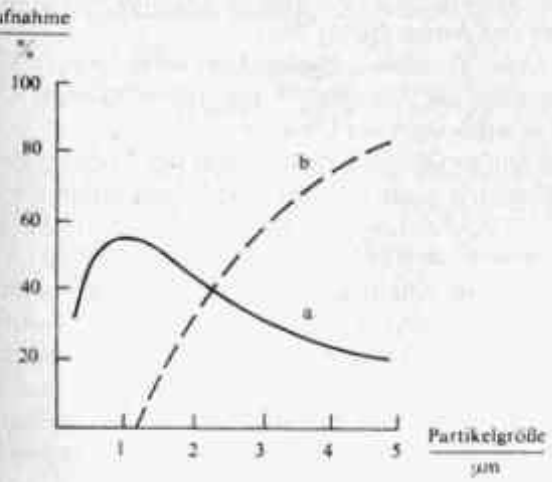


Bild 5.8
Die Aufnahme von Staubpartikeln verschiedener Durchmesser
(a) in den Lungenbläschen und
(b) im oberen Atemtrakt

Die Aerosole sind quasistabile Systeme fester oder flüssiger Partikel in einem gasförmigen Medium, im Falle der Kampfstoffanwendung in Luft. Die Partikelgrößen der Aerosole liegen im Bereich von etwa 1 µm, also oberhalb der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes bis hinunter zur Größe eines Moleküls. Aerosole in Größenordnungen bis zu 0,005 µm und weniger zu erzeugen ist technisch möglich. Aerosole zeichnen sich durch eine große Schwebfähigkeit aus. Die Stabilität eines solchen kolloidalen Systems ist von seiner Verteilungsbeständigkeit abhängig. Für diese sind konstante Bedingungen erforderlich, wodurch eine Konstanz der Konzentration erreicht werden kann. Bei der Aerolisierung der Kampfstoffe ist die Konstanz der Konzentration, im Prinzip die Verteilungsbeständigkeit, zeitlich begrenzt, und zwar so lange, wie das System zerteilungsbeständig bleibt. Die Partikelgrößen bleiben eine gewisse Zeit konstant. Je nach der Größe des Dampfdrucks strebt das System mehr oder weniger schnell einem Gleichgewicht zu, das sich in einem offenen System nicht einstellen kann. Es kommt zu einer spontanen Änderung des Dispersionszustands. Bei der Grobdispersion der Kampfstoffe tritt er sofort auf, weil das System zerteilungsunbeständig ist. Als im ersten Weltkrieg das Diphenylchlorarsin, ein fester reizerregender Kampfstoff, deutscherseits mit Granaten verschossen und durch Detonation nur grob dispergiert wurde, war das gebildete System zerteilungs- und verteilungsunbeständig. Die Wirkung entsprach nicht der vorausgesagten. Erst die späteren britischen sogenannten Rauchkerzen, ein pyrotechnisches Gemisch, aus dem der Kampfstoff verdampft wurde und in der Atmosphäre kondensierte, bildeten ein relativ stabiles System und die für die Wirkung erforderliche Partikelgröße.

Ursache der Quasistabilität der Kampfstoffaerosole sind die meteorologischen Faktoren und der Einfluß verschiedenartiger Kräfte auf die Partikel, besonders die Brownsche Bewegung und die Gravitationskraft. Je kleiner die Partikel, desto größer ist ihre Eigenbewegung. Die Verteilungsbeständigkeit der Systeme nimmt mit zunehmender Geschwindigkeit der Partikel zu.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel wird durch ihre Größe und ihre Dichte bestimmt. Wegen ihrer Eigenbewegung und der geringen Viskosität der Luft existieren gute Voraussetzungen für Zusammenstöße und Aggregation der Partikel. Grundsätzlich sedimentieren alle Aerosole. Die Fallgeschwindigkeit wächst mit zunehmender Partikelgröße (siehe Tabelle 5.8). Durch die Aggregation bildet sich ein grobdisperses, zerteilungsunbeständiges System, das mit zunehmender Partikelgröße immer mehr an Stabilität verliert. Man strebt deshalb bei der Bildung der Kampfstoffaerosole einen größtmöglichen Dispersionsgrad an.

Nach ihrer Entstehung unterscheidet man drei Aerosoltypen:

- Dispersionsaerosole: durch Zerstäuben oder Verstäuben flüssiger bzw. fester Kampfstoffe;
- Kondensationsaerosole: durch Verdampfen der Kampfstoffe aus pyrotechnischen Gemischen und Thermogeneratoren und Kondensation des Dampfes;
- Reaktionsaerosole: durch Bildung von großen Gasmengen im Verlauf der Reaktion eines Treibmittels, wodurch der Kampfstoff verteilt wird; nach der Entzündung bilden solche Treibmittel Stickstoff (z. B. 3,7-Dinitroso-1,3,5,7-tetraaza-bizyklo-(3,3,1)nonan; aus 1 g entwickeln sich 240 ml N_2; Reaktionstemperatur 160 bis 320 °C).

Die Anwendbarkeit einer Kampfstoffsubstanz ist danach unter anderem abhängig von ihrer Beständigkeit gegenüber mechanischen und thermischen Einflüssen, von ihrer Viskosität, ihrem Dampfdruck und Schmelzpunkt, ihrer Löslichkeit, kurz von ihrer Aerolisierbarkeit.

Bei der Bildung von Dispersionsaerosolen durch Sprengkörper kommt es außerdem auf ein richtiges Verhältnis von Kampfstoff zu Explosivstoff an. Dabei ist nicht nur das Mengenverhältnis entscheidend, sondern auch die geometrische Anordnung der Sprengladungen im

Durchmesser	Masse	Endgeschwindigkeit
µm	µg	$cm \cdot min^{-1}$
0,2	$4{,}2 \cdot 10^{-9}$	0,014
0,5	$6{,}5 \cdot 10^{-8}$	0,06
1	$5{,}2 \cdot 10^{-7}$	0,21
2	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,77
3	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	1,6
5	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	4,7
10	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	18
20	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	72
30	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	162
50	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$	432
100	$5{,}2 \cdot 10^{-1}$	1500
500	65	12000
1000	525	23100

Tabelle 5.8
Fallgeschwindigkeiten von Partikeln in der Luft bei 760 Torr, 20 °C

Gesamtsystem. Chemische oder elektrische Wärmequellen können zur Bildung von Kondensationsaerosolen auch in Artilleriemunition oder in Luftabwurfmitteln vorhanden sein. Thermisch instabile Substanzen können dann nur mechanisch verteilt werden.
Schall- und Ultraschallwellen hoher Frequenz zerstören Aerosole. Die Koagulation (Aggregation) wird begünstigt.
Die Anwendung von Kampfstoffen in Sprengkörpern setzt ihre Detonationsbeständigkeit voraus.

Folgende Mengenangaben sind in der Literatur für die chemischen Kampfstoffe üblich:

- **Kampfstoffkonzentration in der Atmosphäre,** angegeben als Massenkonzentration

$$c = \frac{\text{Kampfstoffmasse}}{\text{Volumen vergifteter Luft}}$$

in $mg \cdot l^{-1}$ oder $mg \cdot m^{-3}$; die meisten bei uns üblichen feldmäßigen analytischen Bestimmungsverfahren geben die Kampfstoffkonzentration in $mg \cdot l^{-1}$ an;

- **Kampf- oder Giftstoffkonzentration in Wasser**

$$c = \frac{\text{Kampfstoffmasse}}{\text{Volumen Wasser}}$$

in $mg \cdot l^{-1}$, $g \cdot l^{-1}$, seltener in $g/100\,cm^3$, Volumen- oder Molprozent, Molarität oder Normalität;

- **Volumenkonzentration**

$$c = \frac{\text{Kampfstoffvolumen}}{\text{Volumen vergifteter Luft}}$$

in $cm^3 \cdot m^{-3}$; das Volumenprozent und die Volumenpromille werden nur noch selten benutzt; ihre Angabe setzt konstante Bedingungen (Druck, Temperatur) voraus; international gibt man oft die Gaskonzentration in «parts per million» = ppm = Teile pro Million an, diese Angabe entspricht der Angabe in $cm^3 \cdot m^{-3}$, sie wird auch für Lösungen benutzt;

- **Gefechtskonzentration** c_{KS}
eine Angabe über die notwendige Konzentration zur Erreichung einer bestimmten Wirkung beim Einsatz des Kampfstoffs; in den NATO-Streitkräften ist es üblich, diese in Dosen und Dosierungen anzugeben;

- **Vergiftungsdichte**
bezieht sich auf vergiftete Flächen; sie wird angegeben in $g \cdot m^{-2}$, $kg \cdot km^{-2}$ oder kg/ha, man bezeichnet sie oft auch als Belegungsdichte.

5.2. Chemische Eigenschaften

Chemische Kampfstoffe sind überwiegend organische Verbindungen. Sie bilden keine Stoffgruppe und gehören den verschiedensten Verbindungsklassen an. Ihr chemisches Verhalten wird durch die diesen Verbindungsklassen eigenen spezifischen Eigenschaften und durch die enthaltenen Substituenten bestimmt.

Die Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften der Kampfstoffe sind erforderlich für
- die feldmäßige Indikation und Analytik,
- die Entgiftung,
- die Verwendung von Gegenmitteln,
- das Einschätzen des Verhaltens nach ihrer Anwendung in der Atmosphäre, auf der Erde, in Wasser usw.,
- die Beurteilung der Anwendungsmöglichkeiten des Gegners,
- die Beurteilung sichergestellter, gelagerter Kampfstoffe des Gegners,
- ihre Vernichtung

und anderes.

Die Auswahl chemischer Verbindungen als Kampfstoffe erfolgt nicht allein wegen hoher Toxizität und annehmbarer physikalischer Eigenschaften. Zur Auswahl kommen möglichst chemisch stabile Verbindungen. Allerdings ist die Toxizität der Substanzen auf eine spezifische Reaktionsfähigkeit mit den funktionellen Stellen bestimmter Moleküle und Molekülteile der lebenden Zelle zurückzuführen. Chemische Kampfstoffe besitzen deshalb eine mehr oder minder starke chemische Reaktivität.

Es gibt aber auch Verbindungen mit einer äußerst starken Reaktivität als Kampfstoffe, z. B. die Halogenfluoride, die wegen ihrer enormen Aggressivität materialzerstörend wirken und zugleich enorm giftig sind. Für die endgültige Auswahl einer Verbindung als Kampfstoff ist auch ihr Anwendungszweck maßgebend.

Abgesehen von Ausnahmen, sind die gegenwärtig bedeutendsten Kampfstoffe gegen hydrolytische Einflüsse relativ gut beständig. Manche von ihnen gehen mit den herkömmlichen Entgiftungsmitteln wie Chlorkalk, Natriumhypochlorit, Mono- und Polychloramine in keine oder in nichtquantitative Reaktionen ein. Prinzipiell trachtet der Gegner bei neuen Kampfstoffen danach, nicht nur den individuellen und kollektiven Schutz, sondern auch die Wirksamkeit der Entgiftungsmittel und damit auch die Methoden der Spezialbehandlung in Frage zu stellen. Das von der faschistischen deutschen Armee eingeführte Stickstoffyperit hatte die «gute» Eigenschaft, mit Chlorkalk und anderen damals üblichen Entgiftungsmitteln nur schwach zu reagieren. Trotz dieser Eigenschaft sprachen andere Faktoren gegen die Verwendung als Gefechtskampfstoff. Die ausgewählte Verbindung besaß eine schlechte Lagerbeständigkeit, sie dimerisierte. Thermisch war sie unbeständig.

Die Indikation und Analytik der in äußerst geringen Mengen wirksamen Kampf- und Giftstoffe verlangt schnelle, möglichst spezifische und empfindliche Reaktionen. Diese Bedingungen sind nicht erfüllbar. Die Spezifität einer Reaktion geht oft zuungunsten der Empfindlichkeit und umgekehrt. Bei der Erkennung von Kampfstoffen zum Zweck der Warnung wird oft auf eine spezifische Reaktion zugunsten der Empfindlichkeit verzichtet.

Die toxische Wirkung der Kampf- und Giftstoffe wird durch den Eingriff der Giftstoffmoleküle in spezifische biochemische Vorgänge hervorgerufen. Bei hochgiftigen Verbindungen genügen geringe Mengen, den Wirkungsmechanismus auszulösen oder zu bestimmen. Für viele Gifte sind die Wirkungsmechanismen nicht oder nur teilweise, oft auch nur hypothetisch bekannt. Die vielen biophysikalisch-chemischen Vorgänge, die neben- und ineinander laufen, sind überwiegend katalytisch beeinflußbare Reaktionen. Sie lassen sich kaum mit den Vorgängen außerhalb dieses Milieus vergleichen. Gifte, die im Organismus reaktionsfreudig sind, brauchen es außerhalb nicht zu sein.

5.2.1. Thermische Beständigkeit

Wie fast alle organischen Verbindungen werden auch chemische Kampfstoffe durch Wärmeeinwirkung mehr oder weniger dissoziiert. Ihre thermische Beständigkeit bestimmt ihre Anwendungsmethode. Thermisch instabile Kampfstoffe können nur mechanisch aerolisiert oder, falls sie einen hohen Dampfdruck haben, mit kleinen Sprengladungen angewandt werden. Die meisten Kampfstoffe sind trotz einer gewissen thermischen Instabilität detonationsbeständig und damit verschießbar. Die kurzzeitig bei der Detonation auftretenden Wärmemengen zersetzen nur einen geringen Teil der Kampfstoffmenge, der vernachlässigt wird.

Im Mittel beträgt der effektive Wirkungsgrad von Schwefelyperit, Sarin und anderen Kampfstoffen bei ihrer Anwendung in detonierender Munition 95 bis 99%; 1 bis 5% werden thermisch zersetzt. Viele Kampfstoffe des ersten Weltkriegs hatten einen weit geringeren Wirkungsgrad, der sehr oft unter 75% lag, z.B. beim Brombenzylzanid. Unabhängig von der thermischen Stabilität der Verbindung kann der Wirkungsgrad chemischer Munition durch die Konstruktion des Anwendungsmittels verbessert werden. Kampfstoffe setzt man daher in verschiedenartiger Spezialmunition ein.
Die höchste thermische Stabilität wird von den Kampfstoffen verlangt, die in pyrotechnischen Gemischen zur Anwendung kommen. In diesen Anwendungsmitteln sind die Kampfstoffe längere Zeit der Wärmeeinwirkung ausgesetzt. Keine der bisher in pyrotechnischen Gemischen oder in anderen Thermogeneratoren zur Anwendung vorgesehenen Verbindungen erfüllt die Forderung nach absoluter thermischer Stabilität. Die Pyrogemische sind so rezeptiert, daß durch eine minimale Wärmeentwicklung bei begrenzter Brenndauer der maximalste Wirkungsgrad, die vollständige Verdampfung des Kampfstoffs erreicht wird.
Der Kampfstoff Adamsit (Diphenylaminchlorarsin) zersetzt sich z.B. oberhalb 320 °C. Das Chlorazetophenon wird bei 750 °C nach 15 min zu 32%, das Diphenylchlorarsin zu 48% zersetzt. Um sie in pyrotechnischen Gemischen zu verwenden, bedarf es einer abgestimmten Rezeptur des Schwelbettes.

Bei vielen Kampfstoffen tritt die thermische Zersetzung unter Normaldruck schon vor Erreichen des Siedepunktes auf. Deshalb erfolgt die Reindarstellung der meisten Kampfstoffe durch Destillation unter vermindertem Druck. Eine Identifizierung der Kampfstoffe durch Siedepunktbestimmungen ist in den wenigsten Fällen möglich. Die oft angegebenen Kampfstoffgerüche stammen zum Teil von den Zersetzungsdrodukten her. Der an Knoblauch, Senf oder Meerrettich erinnernde Geruch des Schwefelyperits tritt bei der thermischen Zersetzung außergewöhnlich stark auf, so auch beim Einsatz dieses Kampfstoffs in detonierender Munition in Abhängigkeit von der Größe der Sprengladung. Der Geraniengeruch des Lewisits ist auf die Bildung des sogenannten tertiären Lewisits zurückzuführen. Ein hoher Reinheitsgrad, der Zusatz thermischer Stabilisatoren und die spezielle Konstruktion der Anwendungsmittel verringern den Anteil der zersetzten Kampfstoffmenge und damit auch meist den der spezifischen Geruchsträger.
Das angeführte Adamsit und Chlorazetophenon ist detonationsbeständig. Beide Kampfstoffe lassen sich auch in Brisanzmunition im Gemisch mit dem Explosivstoff verschießen.

5.2.2. Hydrolytische Beständigkeit

Die Hydrolyse chemischer Kampfstoffe kann eine Umkehrung ihrer direkten oder indirekten Bildungsreaktion sein. Je nach ihrem chemischen Charakter werden die Kampfstoffe mehr oder weniger stark hydrolysiert. Die meisten der gegenwärtig in den imperialistischen Armeen bereitgestellten Kampfstoffe sind weitestgehend hydrolysebeständig. Das ist eine militärische Forderung, sowohl für die Lagerung als auch

für die Wirkungsdauer. Wichtiger ist die Beurteilung der Hydrolysebeständigkeit für die Einschätzung des Reaktionsverhaltens der Kampfstoffe gegenüber hydrolysefördernden Entgiftungsmitteln und bei analytischen Reaktionen.
Die Hydrolyse verläuft bei Kampfstoffen, die den Charakter von Säurehalogeniden besitzen, relativ schnell. So wird das Phosgen durch Wasser hydrolysiert nach

$$COCl_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2HCl \qquad (5.25)$$

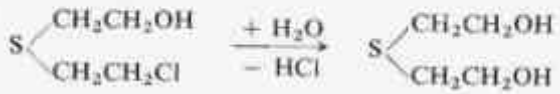
Bei der Anwendung der Kampfstoffe befinden sich diese als Dampf bzw. Aerosol in feinster Verteilung in der Atmosphäre. Durch die Luftfeuchtigkeit werden manche hydrolysiert und verlieren mit dem Fortschreiten der Hydrolyse an Wirksamkeit. Der Einfluß der atmosphärischen Hydrolyse auf die Kampfstoffkonzentration ist bei den Kampfstoffen sehr unterschiedlich. Bei hoher Luftfeuchte nimmt die Konzentration einer Phosgenwolke sehr schnell ab und damit auch ihre Wirksamkeit.
Im allgemeinen sind solche Kampfstoffe wie das Sarin, das Schwefelyperit, die V-Kampfstoffe und einige Psychogifte ausreichend hydrolysebeständig. Je weniger sie hydrolysieren, desto länger ist ihre Wirkungsdauer in der Atmosphäre und im Gelände. Bei einer relativen Luftfeuchte von 60 bis 70% ist bei phosphororganischen Kampfstoffen vom Sarintyp nach 24 h im Mittel mit einer Abnahme der Konzentration um eine Hunderterpotenz gegenüber der Ausgangskonzentration zu rechnen, bei Schwefelyperit um eine Zehnerpotenz.
Regen, feuchte Erde und Tau bewirken eine Hydrolyse der Kampfstoffe; dadurch vermindert sich ihre Seßhaftigkeit. Andererseits kann z. B. Chlorazetophenon die nach der Winterperiode eintretende Schneeschmelze überstehen und bei günstigen Bodenverhältnissen, die ein Einspülen unmöglich machen, wieder wirksam werden. Das trifft auch für V-Kampfstoffe zu.
Einige Kampfstoffe sind zur Vergiftung von Wasserversorgungsanlagen, Lebensmitteln, Kulturpflanzen und ähnlichem vorgesehen. Voraussetzung ist hierfür eine große Hydrolysebeständigkeit oder die Bildung gleichgiftiger Hydrolyseprodukte. Sarin löst sich in Wasser unbegrenzt und hydrolysiert je nach dem pH-Wert des Wassers mehr oder weniger schnell, in natürlichen Gewässern relativ langsam. Sehr hydrolysebeständig sind die bereits im zweiten Weltkrieg in Großbritannien als Sabotage- und Diversionsgifte vorgeschlagenen Fluorkarbonverbindungen.
Viele Kampf- oder Giftstoffe lösen sich in Wasser begrenzt, aber diese Löslichkeit und ihre Hydrolysebeständigkeit reichen zur Erzielung effektiver Vergiftungen aus.
Bei der Hydrolyse verschiedener Stickstoffyperite, der N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine, bilden sich gleichgiftige Verbindungen, die selbst noch in wäßrigen Lösungen hautschädigend wirken und bei Aufnahme in den Magen-Darm-Kanal zu schwersten Vergiftungen mit meist tödlichem Ausgang führen. Ihre Salze stellten die deutschen Faschisten im zweiten Weltkrieg zur Wasservergiftung bereit.
Für die mögliche Anwendung systemisch wirkender phosphororganischer Verbindungen vom Typ Systox, Thimet oder Tetram zur Vergiftung lebender Kulturpflanzen ist eine gewisse Hydrolysebeständigkeit Voraussetzung. Der Giftstoff, der durch den

Nährstoffstrom in alle Teile der Pflanze gelangt, darf durch diesen nicht hydrolysiert werden.

Wegen der Hydrolysebeständigkeit der seßhaften bzw. langwirkenden Kampfstoffe ist das Wasser als Entgiftungsmittel wertlos. Die geringe Nukleophilie des Wassers ist unzureichend, um schnell und quantitativ bei gewöhnlichen Temperaturen die Kampfstoffe zu möglichst ungiftigen Hydrolyseprodukten umzusetzen. Die Hydrolyse kann bei einem geringen Wasserüberschuß oder bei äquivalenten Wassermengen reversibel sein. Zum Beispiel stellt sich bei der Hydrolyse des Schwefelyperits, des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers, ein Gleichgewicht ein.

(5.26)

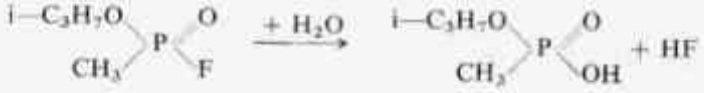
Erst ein gewisser Wasserüberschuß führt die Hydrolyse über die erste Reaktionsstufe hinaus. In einer irreversiblen Reaktion bildet sich der ungiftige Bi-(2-hydroxyäthyl)-thioäther.



(5.27)

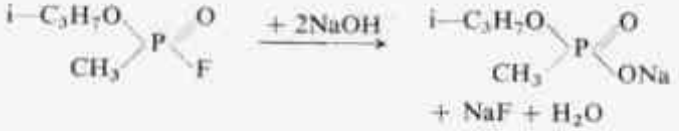
Obwohl das Reaktionsprodukt ungiftig ist, eignet sich die Reaktion nicht zur Entgiftung des Schwefelyperits, da unter den normalen Bedingungen, unter denen die praktische Entgiftung durchgeführt werden muß, ein zu großer Wasserüberschuß notwendig wäre und außerdem die Hydrolysegeschwindigkeit zu langsam ist.

Werden im Wasser nukleophile Reagenzien gelöst, d. h., wird z. B. die Hydroxidionenkonzentration erhöht, so führt das zur Beschleunigung der Hydrolyse. Die meisten phosphororganischen Kampfstoffe vom Sarintyp lassen sich mit wäßrigen Alkalihydroxidlösungen quantitativ zu ungiftigen Produkten umsetzen. Während sich mit Sarin bei der Hydrolyse in reinem Wasser die entsprechenden Säuren bilden,



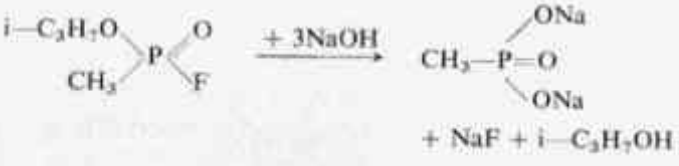
(5.28)

werden in Natriumhydroxidlösungen deren Natriumsalze gebildet.



(5.29)

Im Prinzip entstehen die gleichen Hydrolyseprodukte. Hochprozentige Natriumhydroxidlösungen spalten auch die i-Propoxygruppe vom P-Atom.



(5.30)

Es liegt eine vollständige Hydrolyse vor. Da bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeit durch Wärme gefördert wird, beschleunigt sich die Hydrolyse der Kampfstoffe mit zunehmender Temperatur. Mit Schwefelyperit vergiftetes Wasser kann durch Erwärmen auf 100 °C in wenigen Minuten entgiftet werden, sofern die Kampfstoffmenge nicht zu groß ist. Benutzt werden darf das Wasser jedoch erst nach einer analytischen Kontrolle.
Kampfstoffe, die mehr oder weniger hydrolysieren, lassen sich unter Umständen in Wasser oder in feuchten Probenmaterialien analytisch direkt nicht mehr erfassen. Es müssen in solchen Fällen Methoden ausgewählt werden, um die Hydrolyseprodukte zu erfassen.

In technisch reinen Kampfstoffen sind Verunreinigungen enthalten, die in Anwesenheit von Feuchte hydrolysieren bzw. dissoziieren, z. B. Halogenierungsmittel, Säuren und Salze. Durch sie kommt es zur Korrosion der Wandungen der Transportcontainer, der Anwendungsmittel usw. Die gebildeten Korrosionsprodukte können die Ursache einer katalytischen Zersetzung des Kampfstoffs sein. Z. B. wird der Chlorwasserstoffrest im technischen Yperit durch vorhandene Wasserspuren dissoziiert. Bei der Aufbewahrung in Stahlbehältnissen bildet sich Eisenchlorid, das die Zersetzung des Schwefelyperits fördert. Der dabei gebildete Wasserstoff kann die Ursache für eine Druckerhöhung im Behältnis sein. Das muß bei der Sicherstellung von Kampfstoffmunition und -behältnissen sowie bei ihrer Entlaborierung beachtet werden.

5.2.3. Verhalten gegen Chemikalien

Es ist eine der Hauptaufgaben der defensiven militärchemischen Forschung und Entwicklung, das Verhalten der Kampfstoffe gegenüber Chemikalien zu untersuchen, die als Entgiftungs- und analytische Reagenzien Verwendung finden oder finden könnten. Die offensive militärchemische Forschung imperialistischer Staaten hat dagegen das Ziel, neue Kampfstoffe einzuführen, die unter anderem nach ihrer Anwendung möglichst nicht erkennbar, nicht identifizierbar und nicht entgiftbar sind.
Die gegenwärtig bekannt gewordenen Kampfstoffe, einschließlich der potentiellen, haben wegen des unterschiedlichen chemischen Aufbaus verschiedene chemische Eigenschaften. Ihr Reaktionsverhalten weicht oft beträchtlich voneinander ab. Schwefelyperit, ein halogenierter Thioäther, läßt sich durch Oxydation entgiften. Stickstoffyperite, es sind halogenierte Amine, bilden erst unter extremen Reaktionsbedingungen mit starken, geeigneten Oxydationsmitteln Aminoxide. In der Praxis der feldmäßigen Entgiftung wäre das nicht durchführbar. Oxydationsmittel scheiden als Entgiftungsmittel für Kampfstoffe vom Sarintyp aus.
Zur Entgiftung eines Kampfstoffs eignen sich oft mehrere Chemikalien. Obwohl möglicherweise alle den Kampfstoff quantitativ umsetzen, wählt man als Entgiftungsmittel nur die aus, die ökonomisch vertretbar sind. So lassen sich z. B. Kampfstoffe vom Sarintyp durch Metallchelatkomplexe sehr schnell entgiften. Die Verwendung der dazu geeigneten Kupferchelatkomplexe als Entgiftungsmittel in Großgeräten ist

nicht vertretbar. Vor Jahren gehörten sie vorübergehend zur persönlichen Schutzausrüstung des Soldaten. Da sich mit ihnen keine V-Kampfstoffe entgiften lassen, sind sie als militärisches Entgiftungsmittel gegenstandslos geworden.

Die Wechselbeziehungen eines Entgiftungsstoffs gegenüber verschiedenen Kampfstoffen können unterschiedlich sein. Hypochloritlösungen oxydieren, chlorieren oder hydrolysieren bestimmte Kampfstoffe. Das ist vom Medium der Hypochloritlösung und vom Reaktionsverhalten der Kampfstoffe abhängig. Eine solche Lösung reagiert dann entweder elektrophil oder nukleophil. Durch Hypochloritlösungen wird z. B. Schwefelyperit oxydiert. Die Hypochloritionen fördern als nukleophile Reagenzien die Sarinhydrolyse. Das Sarin wird dadurch sehr schnell entgiftet. Derartige Entgiftungsflüssigkeiten, die bei einer bestimmten Konzentration und optimalen Reaktionsbedingungen eine große Zahl chemisch unterschiedlich aufgebauter Kampfstoffe entgiften, reagieren bzw. entgiften universell.

Es gibt nur wenige Chemikalien, die als universell wirkende Entgiftungsmittel in Betracht kommen. Schafft man bestimmte Entgiftungsmittelsysteme, Mehrkomponentensysteme in nichtwäßrigen Medien, so lassen sich bei geeigneter Zusammensetzung und Auswahl der Komponenten absolut universell reagierende Entgiftungsflüssigkeiten herstellen. Sie reagieren gegenüber wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten mit den Kampfstoffen um ein vielfaches schneller. Die erforderlichen Mengen sind geringer. Selbstverständlich sind derartige Entgiftungsflüssigkeiten gegenüber den wäßrigen in den Kosten höher.

Die meisten der bisher als Entgiftungsstoffe verwendeten Chemikalien reagierten nur mit einem oder mit einer kleinen Zahl chemisch verwandter Kampfstoffe. Deshalb befinden sich in den Ausrüstungen der Armeen immer mehrere Arten von Entgiftungsmitteln bzw. Entgiftungsflüssigkeiten, die entweder elektrophil (Oxydations- und Chlorierungsmittel) oder nukleophil (Basen) reagieren.

Lange Zeit benutzte man in vielen Armeen das Natriumhydroxid als Entgiftungsmittel. Mit seinen Lösungen lassen sich Sarin, Soman, Tabun und ähnliche phosphororganische Verbindungen zu ungiftigen Produkten umsetzen. V-Kampfstoffe und Yperite sind damit nicht entgiftbar, zumindest nicht unter feldmäßigen Bedingungen. Die V-Kampfstoffe hydrolysieren sehr langsam, Verbindungen von der Art des Sarins sehr schnell. Da die V-Kampfstoffe mit nukleophilen Reagenzien nur langsam reagieren, können auch die Hydroxidionen einer Alkalilauge die Hydrolyse nicht so fördern, wie das für die Praxis der Entgiftung notwendig wäre.

Bestimmte Chemikalien stabilisieren die Kampfstoffe. Von den bekannten Entgiftungsmitteln wirkt z. B. Monochloramin durch Amidierung auf einige phosphororganische Kampfstoffe stabilisierend. Das ist dann von Bedeutung, wenn Vergiftungen durch mehrere Kampfstoffe oder durch Kampfstoffgemische auftreten und diese entgiftet werden sollen. Die Eigenschaften der Kampfstoffe und die zur Verfügung stehenden Entgiftungschemikalien bestimmen die Reihenfolge der anzuwendenden Entgiftungsflüssigkeiten.

Die meisten Kampfstoffe sind reaktionsfähig genug, um sie mit entsprechenden Mitteln

zu entgiften oder analytisch zu bestimmen. Für die Entgiftung eines Kampfstoffs genügen oft schon geringe Veränderungen in seiner chemischen Konstitution. Das setzt voraus, daß die Struktur-, Toxizitäts- bzw. Wirkungsbeziehungen bekannt sind, um auf die toxische Wirkung oder Ungiftigkeit der bei den Umsetzungen gebildeten Reaktionsprodukte zu schließen. Um eine militärisch verwendbare arsenorganische Verbindung zu entgiften, muß diese z. B. durch Oxydation in eine höhere Oxydationsstufe gebracht werden, weil diese gegenüber den 3bindigen Verbindungen ungiftig (im militärischen Sinne) ist.

Es gibt sehr viele Reaktionen zur Analytik der chemischen Kampf- und Giftstoffe. In feldmäßigen chemischen Aufklärungsgeräten benutzt man oft Reaktionen, die nicht nur auf einen Kampfstoff spezifisch ansprechen, sondern auch analoge Verbindungen mit erfassen. Für die chemische Aufklärung gegnerischer Überfälle ist es anfangs gleich, ob ein ganz bestimmter Kampfstoff oder ein Kampfstoff aus der gleichen chemischen Verbindungsklasse mit analogen physikalischen, chemischen und toxischen Eigenschaften eingesetzt wurde. Von Bedeutung ist es allerdings, wenn Nachweisreaktionen so gestört werden können, unter Umständen durch andere Kampfstoffe, durch Luftverunreinigungen oder Verunreinigungen im Untersuchungsmaterial, daß das Untersuchungsergebnis ungünstig verfälscht wird. Deshalb ist die gewissenhafte Prüfung der Ergebnisse mit anderen Mitteln und Methoden unerläßlich.

5.2.4. Lagerbeständigkeit

Die als chemische Kampfstoffe ausgewählten Verbindungen sind weitgehend lagerbeständig. Während der Lagerung sollen sich die Kampfstoffe möglichst nicht zersetzen. Sie sollen gegenüber Temperaturschwankungen stabil sein und die Werkstoffe, aus denen die Aufbewahrungsbehältnisse bestehen, nicht angreifen.

Diese Forderungen haben in kapitalistischen Staaten im Hinblick auf ihre kontinuierliche Kampfstoffproduktion Bedeutung. Ein gewisser Anteil der produzierten Kampfstoffe wird als strategischer Bestand in den Anwendungsmitteln gelagert. Der größte Teil lagert in Kampfstofflagern in Großzisternen und in großvolumigen Transportcontainern. Von hier aus werden die Kampfstoffe den stationären, industriellen und den beweglichen, feldmäßigen Abfüllanlagen zugeführt.

Die wenigsten Kampfstoffe sind so stabil, als daß man sie unbegrenzt lagern könnte. Absolut lagerbeständig sind Kampfstoffe von der Art des Adamsits, Chlorazetophenon und einige Psychogifte. Für diese festen Kampfstoffe genügen zur Aufbewahrung primitive Behältnisse aus Holz oder imprägnierter Pappe.

Begrenzt lagerbeständig sind solche Kampfstoffe wie Tabun, Sarin, Phosgenoxim und die Yperite. Ihre Stabilität hängt vor allem von ihrem Reinheitsgrad ab. Man ist immer mehr dazu übergegangen, die Kampfstoffe mit einem maximalen technischen Reinheitsgrad herzustellen. In den letzten fünfzehn Jahren wurde eine Reihe von Verfahren zur technischen Reinigung verschiedener Kampfstoffe bekannt. An Stelle des technisch reinen Schwefelyperits führte die USA-Armee das destillierte Schwefelyperit (HD) ein.

Die Lagerbeständigkeit der Kampfstoffe und Kampfstoffgemische wird durch Zusatz von

Stabilisatoren verbessert. Die Stabilisatoren verhindern eine Autoxydation und wirken den Hydrolyse-, Polymerisations- und Korrosionserscheinungen entgegen. Die Stabilisatorenwirkung ist zeitlich sehr unterschiedlich. Stabilisatoren für Yperit sind sehr lange wirksam, die für flüssige Blausäure nur begrenzte Zeit.
In den imperialistischen Staaten wird die Kampfstoffmunition alle 15 bis 20 Jahre gewälzt. Die in Munition abgefüllte oder sich in Zisternen befindlichen Kampfstoffe werden laufend auf eventuelle Zersetzungserscheinungen hin überprüft. Sofern die ausgesonderte Munition keine Verwendung auf Übungsplätzen findet, wird sie z. B. in den USA im Meer versenkt. Fast jährlich fanden solche Versenkungsaktionen statt. Wegen der internationalen Proteste müssen sich diese Staaten nun um geeignete Vernichtungsverfahren auf dem Festland bemühen.
Zur Verbesserung der Lagerfähigkeit von chemischer Munition tragen auch die Binär-Waffen bei. Durch die getrennte Lagerung der für die Herstellung der chemischen Kampfstoffe nach dem Abschuß oder nach dem Abwurf der Munition erforderlichen Ausgangskomponenten besteht bei einer Überlagerung nicht mehr die Notwendigkeit der Vernichtung der Kampfstoffe. Die ungiftigen Komponenten können nach Entfernung aus den Behältnissen der nichtmilitärischen chemischen Industrie für eine weitere Verwendung gefahrlos zugeführt werden.

5.2.5. Verhalten gegenüber verschiedenen Materialien

Naturgemäß ist das Verhalten der Kampfstoffe gegenüber verschiedenen Materialien wie Metall, Holz, Gummi, Textilien, Plast usw. unterschiedlich.

Chemische Kampfstoffe, die leicht Halogene abspalten oder entsprechende Verunreinigungen enthalten, korrodieren Metalle. Die bei der Korrosion gebildeten Metallverbindungen, meist Eisenverbindungen, können katalytisch intramolekulare Reaktionen fördern und bei den Kampfstoffen zu Produkten führen, die keine Kampfstoffeigenschaften mehr haben. Die Korrosion in der chemischen Munition kann durch die Zersetzungserscheinungen zur Erhöhung des Innendruckes führen. Im ersten Weltkrieg verwandten die Armeen für stark korrosiv wirkende Kampfstoffe Granateneinsätze aus Blei, Zinn oder Porzellan. Die chemische Munition für langjährige Lagerung besteht aus Edelstählen. Bei solcher Munition, die erst unmittelbar vor dem Gebrauch gefüllt wird, begnügt man sich meist mit minderwertigen metallischen Werkstoffen.
Bei der Verwendung entsprechender Werkstoffe kann Kampfstoff über Jahrzehnte in Munition unzersetzt bleiben. In den fünfziger Jahren in großen Mengen sichergestellte Yperit-Munition aus dem ersten Weltkrieg enthielt Schwefelyperit, das in seiner Qualität den Qualitätsanforderungen des ersten Weltkriegs entsprach. Die Innenwandungen der Geschosse wiesen keine Korrosionserscheinungen auf. Die Granaten waren einsatzfähig.
Für binäre chemische Munition verwendet man Plast- oder Stahlbehältereinsätze, in denen sich getrennt die Ausgangsprodukte zur Herstellung des Kampfstoffs befinden. Dabei kann es sich durchaus um stark korrosiv wirkende Chemikalien handeln.

Die für die Schutzausrüstung verwendeten Materialien sollen gegenüber allen Kampfstoffen beständig sein. Das betrifft die Schutzbekleidung, Schutzhandschuhe und -strümpfe, -stiefel, Atemschutzfilter usw. Bei der Schutzbekleidung genügt nicht allein die Beständigkeit gegenüber den reinen oder technischen Kampfstoffen.

Sie muß auch beim Auftreffen von Kampfstoffgemischen beständig sein. Das setzt voraus, daß sie und auch die anderen Schutzausrüstungsgegenstände unlöslich gegenüber organischen Lösungsmitteln sind und zugleich auch gasundurchlässig sein müssen. Die verarbeiteten Materialien sollen weder quellen noch erweichen. Die modernen Schutzmittel sollen gegenüber chemischen Kampfstoffen möglichst noch flammwidrig sein und ein gutes Absorptionsvermögen bei Infrarotstrahlung sowie ein gutes Reflexionsvermögen bei Lichtstrahlung aufweisen. Sie müssen gegenüber Entgiftungsmitteln beständig sein.

Die Plastchemie produziert eine große Zahl brauchbarer Polymere zur Herstellung von Materialien für die Schutzausrüstung. Zur Herstellung von Schutzstoffen werden unter anderem Akrylnitril-Butadien-Mischpolymere, Polyalkylakrylate, Fluorplaste und Polyäthylen verwendet.

Nach dem Einsatz langwirkender chemischer Kampfstoffe müssen unter Umständen verschiedenartige Materialien und Werkstoffe entgiftet werden. Das können sein Gummi, Plaste und Elaste, Metalle, Holz, Textilien, Leder, Baumaterialien, Straßenbeläge, Erde usw. Die Kampfstoffe dringen in die Materialien in Abhängigkeit vom Löse-, Eindringungs-, Absorptions- und Diffusionsvermögen ein. Hierbei spielt nicht nur das Material, sondern auch seine Oberflächenbeschaffenheit eine Rolle. Alle diese Faktoren bestimmten die Art und Methode der Entgiftung.

Das Erkennen einer Vergiftung von Materialien wird durch diese Faktoren erschwert. Schnell eingedrungene Kampfstoffe lassen sich schlecht feststellen. Besondere Indikationsverfahren sind erforderlich, oder man entnimmt Proben, die speziell zur Identifizierung des Kampfstoffs vorbereitet werden.

5.3. Toxische Eigenschaften

Neben den physikalischen und den chemischen Eigenschaften sind für einen chemischen Kampfstoff seine Wirksamkeit und seine toxischen Eigenschaften wichtige Kriterien. Nicht jede stark giftige Verbindung eignet sich als Kampfstoff oder als Sabotagegift.

Die Kampfstoffe schädigen in bestimmten Konzentrationen den menschlichen oder tierischen Organismus reversibel oder irreversibel. Reversible Schädigungen verursachen die zeitweilig handlungsunfähig machenden Kampfstoffe oder tödlich wirkende Kampfstoffe in geringen Konzentrationen. Die irreversible Wirkung der tödlich wirkenden Kampfstoffe ist der Tod. Kampfstoffe, die zu reversiblen Schädigungen führen, sind weniger giftig und unter Gefechtsbedingungen in offenem Gelände bei kurzen Expositionszeiten nicht tödlich. Ihre Wirksamkeit kann, verglichen an den erforderlichen Gefechtskonzentrationen, ebensogroß sein wie bei tödlich wirkenden Kampfstoffen.

Die Toxizität eines Kampfstoffs, wie auch jedes Giftstoffs, beruht auf einer physikalisch-chemischen oder rein chemischen Wechselwirkung mit dem lebenden Organismus, mit den Molekülen und Molekülteilen der lebenden Zelle. Das setzt bestimmte aktive, polare funktionelle Gruppen im Giftstoffmolekül voraus. Der Reaktionsmechanismus ist teilweise sehr kompliziert und nicht in allen Fällen aufgeklärt. Das erschwert unter Umständen das Auffinden von Gegenmitteln zur Behandlung und Heilung von Vergiftungen.

Die Wechselwirkungen zwischen dem körperfremden Giftstoff und den körpereigenen Stoffen führen zu Veränderungen physiologischer und pathologischer Reaktionsabläufe, in deren Folgen die Schädigungen je nach der Art des Giftstoffs und seiner Dosis entstehen. Die pharmakologisch-toxikologischen Eigenschaften der Kampf- und Giftstoffe sind wegen ihrer unterschiedlichen chemischen Konstitution nicht gleich. Verbindungen mit annähernd gleichem molekularem Aufbau oder analog reagierenden funktionellen Gruppen und Zentren können gleiche oder ähnliche Vergiftungseffekte hervorrufen. Es bestehen enge Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der Wirksamkeit; deshalb ist die Toxizität trotz Auslösung gleicher Vergiftungen zwischen Verbindungen einer gleichen Verbindungsklasse verschieden. Schon geringfügige strukturelle Änderungen im Molekül können die Giftigkeit einer Substanz löschen oder stark herabsetzen, z. B. ist das O-(N,N-Diäthylaminoäthyl)-diäthylthionophosphinat (a) 1000mal weniger giftig als das isomere S-(N,N-Diäthylaminoäthyl)-diäthylthiolphosphinat (b).

	Ratte per os LD_{50} (mg/kg)
$(C_2H_5)_2\,P(=S)—OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (a)	1000
$(C_2H_5)_2\,P(=O)—SCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (b)	1

Zur Entfaltung der Giftwirkung muß der Giftstoff in ausreichender Menge zu den entsprechenden, für ihn spezifischen Erfolgsorganen gelangen, wo er primär wirkt. Diesen Ort, von dem dann die spezifischen Folgereaktionen ausgelöst werden, bezeichnet man als **Rezeptor.** Über die Struktur einiger Rezeptoren innerhalb eines Proteinmoleküls gibt es akzeptable Vorstellungen. Im Prinzip ist nur ein Teil eines solchen Moleküls an der ersten Reaktion beteiligt. Solche Rezeptorgruppen sind unter anderem die anionische und esteratische Stelle des Enzyms Cholinesterase für Cholinesteraseinhibitoren, die Sulfhydrylgruppen (HS-) in Proteinen für Schwermetalle und Arsen, Eisen-II im Hämoglobin für Kohlenmonoxid. Die Rezeptorbindungen sind meist locker und reversibel. Die Folge ist ein reversibler Ausfall von Organfunktionen, die dann sekundär in irreversible Zustände übergehen und die Ursache schwerer und tödlicher Schädigungen sind.

Die Wechselbeziehungen mit den Giften verlaufen nicht gleichmäßig. Es sind komplizierte und zum Teil auch ausgewogene Prozesse, die nicht sofort die Zellfunktionen aufheben oder einstellen, sondern die natürlichen Gleichgewichtszustände zur Erhaltung der Zellfunktionen mehr oder weniger stark ungünstig beeinflussen. Bei der Wechselwirkung eines Giftstoffs mit einem Rezeptor wird dieser den eigentlichen im Organismus befindlichen rezeptorwirksamen Stoff verdrängen (gleich Kompetition). Das tritt ein, wenn der Giftstoff ähnliche chemische Eigenschaften besitzt wie der Rezeptorwirkstoff. Ein Beispiel: Das Azetylcholin azetyliert normalerweise die Azetylcholinesterase. Es entsteht ein Enzym-Substrat-Komplex. Durch Vergiftungen mit phosphororganischen Kampfstoffen (wie Sarin und Soman) wird diese Azetylcholinesterase durch diese phosphororganischen Verbindungen phosphoryliert. Sie verliert damit ihre Fähigkeit, das für die Reizübertragung im Nervensystem wichtige Azetylcholin zu spalten. Die Vergiftung hat ihre Ursache in der Anhäufung von Azetylcholin am Rezeptor.

Hier liegt die typische Ursache einer Vergiftung vor. An Stelle des Azetylcholins (Substrat) hat sich an das aktive Zentrum der Cholinesterase (Enzym) die phosphororganische Verbindung angelagert. Dadurch verliert das Enzym an Aktivität. Substanzen, die die enzymatische Aktivität vermindern oder löschen, nennt man **Inhibitoren.**

Neben den Wechselbeziehungen auf der Oberfläche eines Enzyms kann es auch zu solchen auf anderen Grenzflächen, auf Membranen, kommen. Die Giftstoffe werden durch intermolekulare Kräfte auf der Membran festgehalten. Die Membranen stellen ihre normalen Funktionen ein. Diese Wechselbeziehungen können sehr vielfältig sein und sind abhängig von der Konstitution der Gifte. Nimmt man an, daß eine körperfremde Substanz auf einer Membran-Grenzfläche an drei Stellen haften muß, um eine Störung der normalen Funktion oder im Fall eines Enzyms dessen Hemmung herbeizuführen, kann das durch ein Dreieck dargestellt werden.

Der Giftstoff soll drei funktionelle Gruppen im Molekül enthalten, die so angeordnet sind, daß sie sich durch Daumen, Zeigefinger und Mittelfinger darstellen lassen. Mit der rechten Hand kann man mit dem Daumen (A), Zeigefinger (B) und Mittelfinger (C) die drei Punkte bedecken. Mit der linken Hand nicht, zumindest nicht senkrecht zur Ebene. Es ist häufig, daß von isomeren, aber auch von stereoisomeren Verbindungen nur eine Form giftig ist, weil die andere nur über zwei Punkte verbunden ist. Vom Lysergsäurediäthylamid (LSD) ist das (+)-LSD im Vergleich zum Racemat und dem (−)-LSD am stärksten psychoaktiv. Das (−)-LSD ist nicht psychoaktiv.

Der lebende Organismus ist in der Lage, sich gegen eingedrungene körperfremde Substanzen zu wehren. Innerhalb gewisser Grenzen kann er die Gifte abbauen oder ausscheiden. Die Gifte werden vom Organismus entgiftet. Innerhalb einer Kette von Reaktionen bei einem Stoffwechselprozeß können sich mit den Giftstoffen sogenannte

Metaboliten bilden. Durch sie kann sich die Wirkung der aufgenommenen Gifte steigern. Es tritt im Gegensatz zur «Entgiftung» eine «Giftung» ein.
Bei Anwendung tödlich wirkender Kampfstoffe sind die Gefechtskonzentrationen so hoch, daß der Organismus die unter Umständen aufgenommene Giftmenge nicht entgiften kann. Bei Vergiftungen durch zeitweilig handlungsunfähigmachende Kampfstoffe entgiftet der menschliche Organismus in einer bestimmten Zeit die eingedrungene Menge. Nimmt der Mensch allerdings hohe Dosen auf, so reichen die entgiftenden Faktoren nicht aus, und es treten tödliche Vergiftungen auf.
Die Entgiftung ist bei Kindern, alten und kranken Menschen schwächer als bei gesunden und normalen Menschen. Deshalb kann es bei den ersteren schon bei niedrigen Konzentrationen bzw. Dosen zu tödlichen Vergiftungen kommen.
Die Wirkung der Kampfstoffe ist von der aufgenommenen Dosis abhängig. Diese kann je nach der Konstitution der Menschen individuell verschieden sein. Schmalbrüstige, hochaufgeschossene, dünnleibige Leptomosen sind gegenüber Vergiftungen anfälliger als breite, kurz gebaute Menschen (Pykniker). Die Athleten nehmen zwischen beiden Konstitutionstypen eine Mittelstellung ein. Aus diesem Grunde kann man Toxizitätsangaben von Kampf- und Giftstoffen nur als Mittel- und Anhaltswerte betrachten. Auch das Geschlecht spielt eine Rolle.

Da Kampfstoffe prinzipiell in relativ hohen Konzentrationen zum Einsatz kommen und die Vergiftungen akut sind, kann es ihnen gegenüber keine Gewöhnung geben. Die Gewöhnung an ein Gift setzt einen jahrelangen, täglichen Kontakt mit geringen Konzentrationen voraus, die aber bei hohen Konzentrationen meist versagt.

Die Kampf- oder Giftstoffe zeigen bei der Vergiftung eine Primärwirkung. Deshalb faßt man sie in bestimmten Gruppen zusammen, z. B. in nervenschädigende, psychotoxische, hautschädigende, reizerregende Kampfstoffe usw. Aber alle Vergiftungen sind mit Nebenwirkungen verbunden. Hautschädigende Kampfstoffe können so sekundär zu schweren allgemeinen Vergiftungen führen, die unter Umständen tödlich verlaufen. Es ist oft schwer, diesen oder jenen Giftstoff einer bestimmten Gruppe zuzuordnen, da die verschiedenartigen Wirkungen gleich stark sind.
Die Aufnahme der Kampf- und Giftstoffe in den Organismus soll über möglichst viele Wege erfolgen:
- über die Atmungsorgane (Inhalation)-(Nase-Rachen-Bronchien-Lungenbläschen);
- über die als natürlicher Schutzmantel des Körpers wirkenden Hautschichten (perkutan);
- über das Auge (intraokular);
- über den Nahrungsaufnahme- und Verdauungsweg (peroral) – (Mund-Zunge-Speiseröhre-Magen-Zwölffingerdarm-Dünndarm-Dickdarm-Mastdarm).

Die häufigste Art der Aufnahme chemischer Kampfstoffe ist die durch Inhalation. In den Atemtrakt können gas- bzw. dampfförmige oder aerolisierte Kampfstoffe gelangen. Das trifft für sämtliche gegenwärtig bekannten Kampfstoffe zu. Durch die große Oberfläche der Atmungsorgane werden die Kampfstoffe schnell und in relativ großen

Mengen resorbiert. Besonders günstige Resorptionsbedingungen bietet die Lunge (große Oberfläche der Lungenbläschen, Gesamtfläche 80 bis 100 m^2, gute Durchblutung). Die in die Lungenbläschen eingedrungenen Kampfstoffe sind dort von der Blutbahn nur durch ein dünnes Häutchen getrennt. Wegen der großen Oberfläche findet in der Lunge ein reger Stoffwechsel statt, der beeinflußt wird oder die Resorption für örtlich indifferente Gifte ermöglicht. Diese diffundieren leicht durch die Alveolarwand und lösen sich im Blut. Auf diesem Wege erfolgt der Weitertransport im Organismus.

Während die Lungenbläschen nur eine Zellschicht dick sind, sind die oberen Atemwege mit einer Schleimhaut von unterschiedlichem Aufbau ausgekleidet. Der darauf befindliche Flimmerhaarbesatz stellt eine natürliche Schutzeinrichtung für eingeatmete Partikelgrößen über 5 µm dar. Größere Partikel verbleiben schon im Nasen-Rachen-Raum oder in den großen Bronchien. Handelt es sich um stark lipoidlösliche Kampfstoffe, so werden auch diese im oberen Atemtrakt resorbiert.

Die inhalierte Kampfstoffmenge ist abhängig von der Konzentration des Kampfstoffs in der Einatmungsluft, von der Einwirkungszeit (Expositionszeit), von der Atemfrequenz und dem Atemminutenvolumen des Menschen.

Bei einem inaktiven, ruhenden Menschen beträgt das Atemminutenvolumen (AMV) bei einer Atemfrequenz von 16 Atemzügen in der Minute 8 $l \cdot min^{-1}$. Die Atemfrequenz und das AMV sind von der physischen Belastung des Menschen abhängig. Bereits ein für 10 min auf einem Schützenpanzerwagen fahrender Soldat hat ein AMV von etwa 12 $\cdot$ 1 min^{-1}. Bei einem auf einem Panzer aufgesessenen Soldaten beträgt das AMV bei einer Belastung von 12 min etwa 22 $l \cdot min^{-1}$. Bei gleicher Belastungsdauer wird das AMV beim Sturmangriff etwas mehr als 50 $l \cdot min^{-1}$. Die Zunahme des AMV hat zur Folge, daß bei physischer Belastung mehr Kampfstoff eingeatmet wird als in Ruhe. Es vergrößert sich dadurch die Gefahr ernsthafter Schädigungen auch bei niedrigen Kampfstoffkonzentrationen. Z. B. verringert sich die mittlere tödliche Konzentration bei einer Einwirkungszeit von 1 min beim Sarin von 0,07 mg $\cdot$ l^{-1} bei einem AMV von etwa 10 $l \cdot min^{-1}$ auf 0,025 mg $\cdot$ l^{-1} bei einem AMV von etwa 40 $l \cdot min^{-1}$.

Allgemein wirken fast alle Kampfstoffe nach der Einatmung ihrer Gase, Dämpfe und Aerosole. Kampfstoffe, die nur durch Inhalation wirken, sind unter anderem das Phosgen und das Adamsit.

Es gehört mit zu den Forderungen an chemische Kampfstoffe, daß sie auch durch die Haut wirken. Bekanntlich läßt sich die Hautoberfläche schwieriger schützen als die Einatmungswege. Die Kampfstoffe sollen als Flüssigkeit, feste Stoffe, gas- oder dampfförmig in die Haut eindringen. Im letzten Fall setzt das gegenüber der Inhalationstoxizität höhere Konzentrationen und längere Expositionszeiten voraus. Die Perkutantoxizität für Sarin beträgt z. B. bei einer Einwirkungszeit von 15 min 4 mg $\cdot$ l^{-1} (mittlere letale Konzentration).

Die Giftstoffe müssen gut lipoidlöslich, also fettlöslich sein und eine gewisse Wasser-

löslichkeit besitzen, um in die Haut einzudringen. Ihre Dampfdrücke sollen nicht zu hoch sein, damit sie eine gewisse Zeit auf der Haut verweilen können. Andererseits dringen leichtflüchtige Stoffe relativ schnell in die Haut ein, verbleiben jedoch nicht lange genug darauf. Deshalb müssen solche Verbindungen hoch giftig sein und schnell von der Haut resorbiert werden.

Die Blausäure kann bei Konzentrationen von 0,5 bis 2% in der Luft durch die Haut dringen und zu tödlichen Vergiftungen führen. Das setzt eine längere Expositionszeit in der vergifteten Atmosphäre voraus. Diese ist im Gefecht nicht zu erwarten, weil die Blausäure wegen ihres hohen Dampfdrucks nur eine sehr kurze Wirkungsdauer hat, während Sarin sowohl eine angemessene Flüchtigkeit als auch eine größere Toxizität besitzt.

Für die Resorption der Kampfstoffe durch die Haut sind vor allem die Epidermis und die Haarfollikel verantwortlich. Günstig sind die Resorptionsbedingungen an den Haaren. An den Haarwurzeln ist das Hautgewebe besonders dünn. Die Resorptionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Art des Kampfstoffs, von der Temperatur der Luft und der Haut, von der Hautfeuchte, von mechanischen, thermischen oder chemischen Schädigungen der Haut. Die Aufnahme der Kampfstoffe durch die Haut kann völlig unbemerkt erfolgen, weil sie in der Regel symptomlos ist. Da die Giftwirkung nach der perkutanen Aufnahme meist nicht sofort einsetzt, ist die Gefahr des Nichterkennens einer Vergiftung sehr groß.

Feste Stoffe können auch in die Haut eindringen. Voraussetzung dafür ist, daß sie sich leicht in der Schweiß- und Gewebeflüssigkeit auflösen. Sie können dann wie Flüssigkeiten unter Umständen über das Zellgewebe in den Blutkreislauf gelangen und werden so über den Organismus verteilt.

Die Resorption kann durch sogenannte «Schlittensubstanzen», das sind kutane Überträgerstoffe, verbessert werden. Diese Mittel wirken unterschiedlich. Für phosphororganische Kampfstoffe eignen sich z. B. aliphatische Amine (Oktylamin) und das Dimethylsulfoxid. Mit derartigen Überträgerstoffen lassen sich über die Haut auch Gifte in den Organismus einbringen, die normalerweise nicht kutan wirken.

Hautschädigende Kampfstoffe dringen in die Haut ein und wirken vorerst lokal als Zellgifte. Später kommt es zu allgemeinen Vergiftungen. Kampfstoffe mit einer «nesselnden» Wirkung auf der Hautoberfläche reizen sofort, während bei den Kampfstoffen von der Art des Schwefelyperits die Hautschädigungen verzögert eintreten.

Die Augenbindehaut ist eine ausgezeichnete Resorptionsfläche für Gase, Dämpfe, Aerosole und Flüssigkeitstropfen. Alle kutan wirkenden Kampfstoffe können auf diesem Wege in den Organismus eindringen.

Die perorale Aufnahme von Kampf- und Giftstoffen erfolgt bei Genuß von vergiftetem Wasser, von vergifteten Nahrungs- oder Genußmitteln und auch bei Inhalation durch das Verschlucken von mit Kampfstoff angereicherten Speichelsekreten.

Die Giftstoffe werden besonders im Dünndarm resorbiert, dessen Resorptionsfläche mit den Darmzotten etwa 100 m^2 beträgt. Eine beträchtliche Zahl anorganischer Gifte gelangt erst von hier in den Blutkreislauf. Das Resorptionsvermögen der Magen- und

Harnblasenschleimhaut ist geringer, am geringsten ist es in der Speiseröhre. Hautschädigende Kampfstoffe werden wegen ihrer guten Lipoidlöslichkeit von allen Organteilen aufgenommen und führen dort zu Zellschädigungen.
Lipoidlösliche Kampf- und Giftstoffe verteilen sich gleichmäßig auf alle Organe. Die Konzentration ist allerdings verschieden und abhängig vom Lipoidgehalt der Organteile. Wegen dieser Eigenschaft sind sie auch in der Lage, durch die Blut- und Hirn-Schranke in das zentrale Nervensystem (ZNS) einzudringen.
Zur Charakterisierung und zum Vergleich der pharmakologisch-toxischen Eigenschaften chemischer Kampf- und Giftstoffe genügt die Kenntnis über die Wirkung und den Wirkungsmechanismus nicht, vielmehr kommt es darauf an, die Wirkungsintensität zu erfassen. Unabhängig von den verschiedenartigen Giftwirkungen lassen sich die Giftstoffe auf diesem Wege miteinander vergleichen. Dazu dienen im Experiment ermittelte Toxizitätsangaben, die quantitative Aussagen gestatten. Solche Angaben gewinnen an Wert, wenn sie unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen ermittelt wurden. Die Toxizitätsteste erfolgen am lebenden Material, und zwar an ausgewählten Tieren. Die Toxizitätsangaben für Menschen stammen aus dem ersten Weltkrieg, aus zufälligen Vergiftungen, durch Korrelieren der Toxizitätswerte von Tierversuchen und von Experimenten an Menschen, die in kapitalistischen Ländern sehr häufig und nicht nur als Einzelversuche zur Lösung solcher Probleme durchgeführt werden.
Die experimentelle Technik von Toxizitätstesten am lebenden Objekt ist von derartig vielen Faktoren abhängig, daß die erhaltenen Toxizitätswerte nur Anhaltspunkte sein können. Es spielen unter anderem eine Rolle: das Versuchsindividuum selbst, seine physische Verfassung, der Gesundheits- und Ernährungszustand, die Tierart. Hier genügt es oft nicht, eine bestimmte Gattung zu nehmen. Für exakte Bestimmungen zieht man Tiere gleicher Rasse, gleichen Geschlechts und Alters heran. Die absorbierte Giftdosis, die Resorptionsgeschwindigkeiten, die Eliminationen können unterschiedlich sein.
Der Einfluß dieser Faktoren ergibt, daß die Wirkung bzw. die Toxizität eines Giftstoffs nicht nur von der Menge abhängig ist. Die Proportionalität zwischen der Wirkung und der aufgenommenen Dosis kann deshalb keine einfache Beziehung sein. Zur Erfassung all dieser Faktoren und um die experimentellen Werte objektiv und allgemeingültig zu interpretieren, benutzt man statistische Verfahren. Durch sie erhält man die exaktesten Aussagen.
Die Toxizität eines Kampf- oder Giftstoffs wird quantitativ beurteilt nach
- den Schwellenwerten,
- der letalen Dosis und
- der letalen Konzentration.

Militärisch interessieren weiterhin
- die ungefährliche Konzentration bzw. die Grenzkonzentration und
- die handlungsunfähig machende oder niederhaltende Konzentration bzw. Dosis.

5.3.1. Schwellenwerte

Die Schwellenwerte werden als Dosis oder Konzentration angegeben. Die Schwellendosis bzw. die Schwellenkonzentration gibt die geringste Menge an, durch die ein Kampf- oder Giftstoff die ersten erkennbaren Schädigungen hervorrufen kann.

Dosen oder Konzentrationen, die unterhalb der Schwellenwerte liegen, sind, sofern man ihnen nicht ständig ausgesetzt ist, ungefährlich und verursachen keine deutlichen Schädigungen.

Die Schwellendosis wird in mg/kg Körpergewicht angegeben bei oraler Aufnahme, bei Injektionen, beim Eindringen durch die verletzte oder unverletzte Haut. Der Schwellenwert für die geringste, zu Hautreizungen führende Menge, z. B. bei hautschädigenden Kampfstoffen, kann in mg/cm^2 Hautoberfläche angegeben werden. Die Angabe der Schwellenkonzentration in mg/m^3 oder mg/l wird bei Vergiftungen der Luft bzw. von Wasser benutzt.

Bei reizerregenden Kampfstoffen bezeichnet man den Schwellenwert als sogenannte **untere Reizgrenze** oder Reizschwelle. Bei den augenreizenden Kampfstoffen ist es der Beginn der Tränenreizwirkung, bei den Nasen- und Rachenreizstoffen treten die ersten typischen Reizsymptome auf. Die unteren Reizgrenzen verschiedener reizerregender Kampfstoffe sind in den Tabellen 7.4 und 7.10 zusammengefaßt. Bei den stärksten Reizstoffen liegen sie im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-4} $mg \cdot l^{-1}$.

Die Schwellenwerte tödlich wirkender Kampf- oder Giftstoffe geben für die Warnung vor Vergiftungen nur dann brauchbare Anhaltswerte, wenn die Vergiftungserscheinungen durch Symptome eingeleitet werden, die warnen, ohne ernsthaft zu schädigen. Das trifft für die wenigsten Kampf- und Giftstoffe zu, da sie meistens reizlos in den Organismus gelangen und die ersten Anzeichen einer Vergiftung erst auftreten, wenn die Wirkung bereits in vollem Gange ist. Dennoch ist es nicht uninteressant, die Schwellenwerte zu kennen, um nötigenfalls bei der chemischen Aufklärung oder bei analytischen Untersuchungen von Proben die Ungefährlichkeit einzuschätzen.

Bei einigen Kampfstoffen verursachen bereits geringere Konzentrationen als die gesundheitsschädlichen gewisse reflektorische Reizsymptome. Z. B. reizt das Chlorpikrin (Trichlornitromethan) bei Konzentrationen um $2 \cdot 10^{-3}$ $mg \cdot l^{-1}$ stark die Augen. Zu leichten Lungenschädigungen kommt es bei Konzentrationen um 10^{-1} $mg \cdot l^{-1}$. Bei einer Phosgenvergiftung tritt der Hustenreiz erst bei Konzentrationen auf, die um 10^1 bis 10^2 höher liegen als die toxischen Konzentrationen. Der Hustenreiz ist daher kein Warnsymptom. Bei empfindlichen, lungenkranken Menschen kann die Reizgrenze allerdings kleiner als die eigentliche toxische Konzentration sein.

Kampfstoffe, bei denen das Verhältnis der Schwellenkonzentration zur tödlichen Konzentration größer als $1:10^3$ ist, lassen sich effektiv als Gefechtskampfstoff nur mit dem Ziel einsetzen, eine zeitweilige Handlungsunfähigkeit herbeizuführen. In kapitalistischen Ländern benutzt man derartige Kampfstoffe, sofern es reizerregende sind,

als Polizeikampfmittel, um tödliche Vergiftungen auszuschließen. Bei dem gegenwärtig am meisten benutzten Polizeikampfstoff, dem CS (o-Chlorbenzylidenmalonitril), beträgt die Schwellendosis $6 \cdot 10^{-3}$ mg · l^{-1} und die letale Konzentration 20 mg · l^{-1}, das Verhältnis, ausgedrückt als Sicherheitsfaktor, beträgt dann $3{,}3 \cdot 10^3$.

Bei den Psychogiften bezeichnet man die Schwellendosis als **psychoseauslösende Dosis.** Sie bewirkt beim Menschen über mehrere Stunden dauernde Psychosen. Bei den psychoaktivsten Substanzen, z. B. beim LSD (Lysergsäurediäthylamid), beträgt der Schwellenwert um 0,01 mg/Mensch. Dosen kleiner als die Schwellenwerte führen zu keinen Modellpsychosen, auch nicht zu irgendwelchen Verhaltenseffekten, die auf eine Vergiftung schließen lassen. Dosen größer als die Schwellenwerte bestimmen dann Dauer und Intensität der Vergiftung. Bei den psychotoxischen Kampfstoffen ist das Verhältnis der Schwellendosis zur tödlichen Dosis oft geringer als bei den reizerregenden Kampfstoffen und stark abhängig vom Alter und dem Gesundheitszustand der Menschen.

Phosphororganische Kampfstoffe, wie überhaupt die meisten toxischen phosphororganischen Verbindungen, bewirken schon in geringen Konzentrationen eine Pupillenverengung (Miosis). Sie tritt zum Teil vor den sonst charakteristischen Symptomen auf und könnte gewissermaßen als ein Warneffekt, der bei einem Schwellenwert ausgelöst wird, angesehen werden. Der Kampfstoff VX ruft nach einer Minute Einatmung bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ mg · l^{-1} eine mehrtägig anhaltende Pupillenverengung hervor, wenig größere Konzentrationen führen zu schweren Vergiftungen.

Bei den hautschädigenden Kampfstoffen interessieren als Schwellenwerte die Konzentrationen, bei denen die ersten Anzeichen einer Hautschädigung zu spüren sind, ohne daß sich die Schädigung weiterentwickelt. Es sind Juckreize oder Rötungen der Hautoberfläche. Bei zarten Hautstellen treten Reizungen durch Schwefelyperit bei Konzentrationen um 10^{-3} mg · l^{-1} auf, ohne daß sich daraus schwere Schädigungen ergeben. Konzentrationen größer 10^{-1} mg · l^{-1} führen dann zu schweren Hautschädigungen. Es bilden sich Blasen, und es kommt zu nekrotischen Zerstörungen.

Um bei der chemischen Aufklärung die Schwellenkonzentrationen und möglichst noch ungefährliche Konzentrationen zu erfassen, sind Aufklärungsgeräte mit einer großen Nachweisempfindlichkeit erforderlich.

Im militärischen Gebrauch benutzt man oft Konzentrationsangaben zusammen mit der Angabe für eine maximal mögliche Aufenthaltszeit in der vergifteten Atmosphäre ohne Anlegen der persönlichen Schutzausrüstung. Im allgemeinen versteht man darunter ungefährliche oder wenig gefährliche Konzentrationen, in denen man sich für eine längere Zeit aufhalten kann. Für Sarin ist die ungefährliche Konzentration $5 \cdot 10^{-7}$ mg · l^{-1}, in ihr ist ein Aufenthalt ohne Schutzmaske 3 bis 4 h möglich. Eine Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ mg · l^{-1} beim Phosgen gilt als wenig gefährlich, in ihr ist ein Aufenthalt ohne Schutzmaske maximal für 1 h möglich.

Weitere Angaben beziehen sich auf Expositionszeiten von einer Minute. Sie werden in mg · min · m^{-3} angegeben. Für Sarin beträgt die zulässige Konzentration nach

amerikanischen Angaben 1 bis 5 mg · min · m^{-3}, für Schwefelyperit 1 bis 25 mg · min · m^{-3}.
Derartige Angaben sind nicht absolut. Auch bei zulässigen Konzentrationen können durch die Kampfstoffeinwirkung bei vereinzelten Personen Vergiftungserscheinungen auftreten, ohne daß die Gefechtsbereitschaft ernstlich beeinträchtigt wäre.

5.3.2. Letale Dosis

Die letale Dosis (LD) ist die absolut tödlich wirkende Menge eines in den Organismus gelangten Giftstoffs.
Durch sie wird das Verhältnis der tödlich wirkenden Menge zum Körpergewicht des Individuums ausgedrückt. Die Angabe erfolgt in mg/kg Körpergewicht oder in mg/Mensch (mittleres Körpergewicht 70 kg).

Die letale Dosis erlaubt, zwischen den Giftstoffen die Toxizität zu vergleichen. Sie ist nicht nur ein Kriterium für die Beurteilung von chemischen Kampfstoffen oder von Sabotagegiften, sondern auch für alle in der Medizin verwendeten Pharmazeutika.
Die letale Dosis ist von der Art des Individuums, von seinem Geschlecht und Alter, seiner Rasse und Konstitution, sowie von der Applikationsart abhängig. Um individuelle Faktoren, die die Werte beeinträchtigen, auszuschließen, verwendet man die mit statistischen Verfahren erhaltene «mittlere letale Dosis».

Die mittlere letale Dosis (LD_{50}) gibt die Menge Giftstoff an, die einer 50%igen Mortalität entspricht bzw. mit 50%iger Wahrscheinlichkeit ein Individuum tötet.

Die Angaben anderer Mortalitäten erfolgen gleichfalls als Index. Bei einer absoluten, also 100%igen Tötung erfolgt die Angabe als LD_{100}.
Die bei Tierversuchen ermittelten letalen Dosen dürfen nicht auf Menschen, etwa auf 70 kg, umgerechnet werden. Oft liegen die tödlichen Dosen bei Menschen niedriger als bei Tieren.
Bei der Verwendung geeigneter Tiere, z. B. bei Affen, kann auf annähernde Toxizitätswerte für Menschen geschlossen werden. Soweit Werte für Menschen in der offenen Literatur zugänglich waren, werden sie in den betreffenden Abschnitten berücksichtigt.
Je nach den Applikationsarten sind die letalen Dosen unterschiedlich. Bei intravenösen Injektionen gelangen die Giftstoffe schneller zum Wirkungsort als bei intramuskulären oder etwa bei oralen Verabreichungen. In Tabelle 5.9 sind einige für DFP (0,0-Diisopropylfluorphosphat) in der Literatur angegebene mittlere letale Dosen als Beispiel zusammengestellt.

Tabelle 5.9
LD_{50} von DFP bei verschiedenen Applikationsarten (Kaninchen)

Applikationsart	LD_{50} mg/kg
p.o. (peroral)	4,0 bis 9,8
i.m. (intramuskulär)	0,75
s.c. (subkutan)	1
i.o. (intraokular)	1,15
i.p. (intraperitoneal)	1
i.v. (intravenös)	0,34 ± 0,01

Aus den Resorptionsgeschwindigkeiten in der Haut und den letalen Dosen der Kampfstoffe lassen sich Beziehungen ableiten, die angeben, wieviel Kampfstoff auf die Haut gelangen und wie lange er einwirken muß, bis vom Körper die LD_{50} aufgenommen wird. Z. B. geben amerikanische Dienstvorschriften für den phosphororganischen Kampfstoff VX die LD_{50} mit 0,6 mg/Mensch an. Damit die LD_{50} vom Körper aufgenommen wird, müssen etwa 200 mg des flüssigen, tropfenförmigen VX etwa eine Stunde, bei etwa 10 mg etwa 8 h im Kontakt mit der Haut sein. Durch die Schutzwirkung der Bekleidung vergrößert sich die Menge und soll bei Sommerbekleidung für 8 h etwa 95 mg VX betragen (nach FM 3–10).

Auf der Grundlage der mittleren letalen Dosen ist eine Klassifizierung der Toxizität möglich (vgl. Tab. 5.10). Stoffe mit einer $LD_{50} > 100$ mg/kg betrachtet man als ungiftig.

Bruchteile der letalen Dosen führen zu graduell unterschiedlichen Vergiftungen. Zu schweren Vergiftungen kommt es bei der Aufnahme von 1/3 LD, zu mittleren bei 1/5 LD und zu leichten bei 1/10 LD.
Die meisten tödlich wirkenden chemischen Kampfstoffe haben letale Dosen < 1 mg/kg. Das trifft z. B. auf phosphororganische Kampfstoffe, toxische Fluorkarbonverbindungen und Toxine zu. Man bezeichnet solche Giftstoffe als Ultragifte.

Tabelle 5.10
Klassifizierung der Toxizität

Grad der Toxizität	LD_{50} in mg/kg, einzelne orale Dosen bei Ratten
äußerst toxisch	< 1
hoch toxisch	1 bis 50
mäßig toxisch	50 bis 500
wenig toxisch	500 bis 5000
praktisch nicht toxisch	5000 bis 15000
relativ harmlos	> 15000

5.3.3. Letale Konzentration

Die letale Konzentration (LC) charakterisiert die Toxizität eines Giftstoffs bei Inhalation. Sie gibt die absolut tödlich wirkende Menge in einer Volumeneinheit der Luft an.

Die letale Konzentration wird in $mg \cdot l^{-1}$ oder in $mg \cdot m^{-3}$ angegeben. Die bei der Inhalation aufgenommene Dosis ist nicht nur von der Konzentration des Giftstoffs in der Atmosphäre, sondern auch von der Expositionszeit t (s. Bild 5.9) abhängig. Die Funktion von Konzentration und Zeit wird als ct-Produkt (Tödlichkeitsprodukt, HABER-Produkt W) bezeichnet. Ändert sich die letale Konzentration mit der Expositionszeit, so ist die aufgenommene Giftstoffmenge proportional der Fläche unterhalb der ct-Kurve, und ct entspricht dieser Fläche.

Die Konstanz des ct-Produkts gilt allgemein für relativ kurze Expositionszeiten, z.B. bei der Blausäure nur für wenige Minuten, beim Phosgen maximal für eine Stunde. Bei geringen Konzentrationen oder größeren Expositionszeiten sind die ct-Werte größer, besonders bei Giftstoffen, die im Körper teilweise entgiftet, von diesem ausgeschieden oder nicht vollständig resorbiert werden. Die Blausäure hat z.B. bei hohen Konzentrationen den ct-Wert von 1000, bei niedrigen von 4000.
In diesen Fällen bedarf das ct-Produkt einer Korrektur nach

$$W = (Vac - c_e)\,t$$

V ist das Volumen der eingeatmeten Luft (AMV in $l \cdot min^{-1}$), a der prozentuale Anteil der absorbierten Menge, c die Giftstoffkonzentration der Einatmungsluft ($mg \cdot l^{-1}$), c_e die im Organismus entgiftete Menge ($mg \cdot min^{-1}$) und t die Expositionszeit (min).
V, a und c_e ändern sich mit der Konzentration und der Art des Giftstoffs. Die Eigenschaften, Konstitution und Aktivität des Versuchsindividuums bleiben unberücksichtigt. Ist $c < c_e$, kann eine Vergiftung nicht eintreten, da der Giftstoff vom Körper bis zur Größe c_e ausgeschieden oder entgiftet wird.

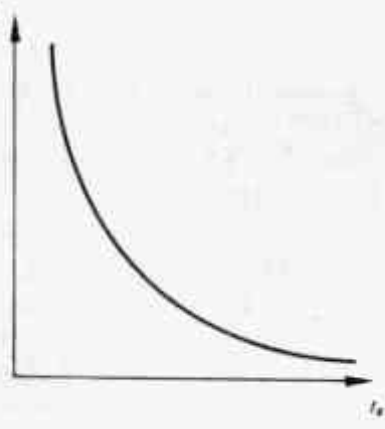


Bild 5.9
Letale Konzentration in Abhängigkeit von der Expositionszeit

Kampfstoff	ct
Soman	80
Sarin	150
Tabun	450
S-Yperit	1500
Chlorzyan	4000
Phosgen	5000
Chlorazetophenon	8500
Diphenylchlorarsin	15000
Chlorpikrin	20000

Tabelle 5.11
ct-Produkte (relative Toxizität bei Inhalation) ausgewählter Verbindungen

Die ct-Produkte der Kampfstoffe sind sehr unterschiedlich (Tab. 5.11). Je kleiner ihr Wert ist, um so giftiger sind die Verbindungen. Danach ist Soman 62mal giftiger als Phosgen und etwa 2mal giftiger als Sarin.
Bei Vergiftungen mit tödlich wirkenden Kampfstoffen führt etwa 1/10 des ct-Wertes bei ungeschützten Personen zur Gefechtsunfähigkeit. Die ct-Werte reizerregender Kampfstoffe sind so groß, daß unter den Bedingungen eines Einsatzes im offenen Gelände kaum tödliche Konzentrationen erreichbar sind.
Allgemein drückt man das ct-Produkt in $mg \cdot min \cdot m^{-3}$ aus, wenn die Konzentration in $mg \cdot m^{-3}$ und die Expositionszeit in min angegeben wird. Beträgt z. B. die letale Konzentration $10\ mg \cdot m^{-3}$ und die Expositionszeit 5 min, so ist $ct = 50\ mg \cdot min \cdot m^{-3}$.
Würde man eine vollständige Resorption der eingeatmeten Kampfstoffmenge im Organismus annehmen, so wäre die bei einem AMV von $10\ l\ min^{-1}$ in einer Minute eingeatmete Kampfstoffmenge von 0,5 mg zahlenmäßig die letale Dosis. Um diese in einem Atemzug zuzuführen, muß sie in 0,5 l Luft enthalten sein. Das wäre das 20fache der Dosis als erforderliche Konzentration, also $10\ mg \cdot l^{-1}$.
Eine vollständige Resorption der eingeatmeten Kampfstoffmenge im Organismus ist unwahrscheinlich. Deshalb ist das ct-Produkt kein Maß für die in den Körper eingedrungene Dosis, sondern vielmehr ein Maß für die Intensität der Einwirkung.

Das schließt nicht aus, daß die absorbierte Kampfstoffmenge aus dem ct-Wert vorausgesagt werden kann, weil die Diffusionsrate in den Blutstrom proportional der Konzentration in der Atmosphäre ist.

Aus ähnlichen Gründen wie bei der letalen Dosis wird die letale Konzentration als «mittlere letale Konzentration» LC_{50} angegeben, analog dazu die LCt_{50}.

Die LCt_{50} ist die Konzentration, die, bei einer Einwirkungszeit von einer Minute, einer 50%igen Mortalität entspricht bzw. mit 50%iger Wahrscheinlichkeit ein Individuum tötet.

Angaben anderer Mortalitäten sind als Index möglich.

Tabelle 5.12
LC_{50} von DFP bei verschiedenen Expositionszeiten (Mäuse)

Konzentration $mg \cdot l^{-1}$	Expositionszeit min	Tod nach h
5	1	2
2,65	2	2
0,75	5	2
0,6	10	1
0,44	10	2
0,185	30	2

Die LC_{50} bezieht sich im allgemeinen, sofern nichts anderes angegeben ist, auf eine Expositionszeit von 10 min. Neben den Angaben über die Art des Individuums sind Hinweise über den Zeitverlauf bis zum Eintritt des Todes wertvoll. Bei den meisten Angaben in der Literatur fehlen sie.

Die an Tieren ermittelten letalen Konzentrationen dürfen gleichfalls nicht auf Menschen übertragen werden; natürlich sind auch hier gewisse Beziehungen möglich.
In Tabelle 5.12 sind die mittleren letalen Konzentrationen für verschiedene Expositionszeiten und Konzentrationen angegeben, die an Mäusen ermittelt wurden. Sie zeigen, daß die einzelnen Werte nicht zur Umrechnung auf andere Expositionszeiten oder Konzentrationen verwendet werden können. Das würde die experimentell ermittelten Werte verfälschen.
Die Angaben zeigen, daß der Tod bei höheren Konzentrationen, aber bei gleicher Expositionszeit (hier 10min) eine Stunde früher eintritt als bei kleineren Werten.
Bei der Anwendung tödlich wirkender Kampfstoffe strebt man die technisch mögliche Höchstkonzentration an, um durch hohe Konzentrationen bei kurzer Expositionszeit große Verluste beim Gegner zu erreichen. Da die Gefechtskonzentrationen bei modernen Kampfstoffen weit über den absoluten letalen Konzentrationen liegen können, sogenannte Überraschungsdosen, betragen die zur Tötung notwendigen Expositionszeiten nur noch wenige Sekunden oder nur einen Atemzug. Daraus resultiert, daß die ständige Einsatzbereitschaft der persönlichen Schutzausrüstung und ein ständiges Training bis zu ihrer perfektionierten Beherrschung ein wesentlicher Faktor der Gefechtsbereitschaft sind.

5.3.4. Handlungsunfähig machende Konzentration und Dosis

Die handlungsunfähig machende Konzentration ICt oder Dosis ID wird auch noch als kampfunfähig machende oder niederhaltende Konzentration/Dosis bezeichnet. Für beide gibt man im allgemeinen die mittleren Werte an. Man gebraucht sie für tödlich wirkende und für zeitweilig handlungsunfähig machende Kampfstoffe.

Die mittlere handlungsunfähig machende Konzentration (ICt_{50}) bzw. Dosis (ID_{50}) gibt mit 50%iger Wahrscheinlichkeit das Entstehen spezifischer Vergiftungen bei Menschen an bzw. entspricht der Menge, die 50% des Personals handlungsunfähig macht.

Die Angaben erfolgen in mg · min · m^{-3}, die Dosis in mg/Mensch.
Bei letalen Kampfstoffen verursacht eine ICt_{50} schwere Vergiftungen, die ohne Erste Hilfe bei einer großen Zahl der Vergifteten tödlich enden. Die ICt_{50} entspricht dann im allgemeinen einer halben LCt_{50}, die ID_{50} einer halben LD_{50}. Bezieht sich die ICt_{50} nicht auf eine Minute als Expositionszeit, sondern auf eine längere Zeit, so wird diese zusätzlich angegeben.
Die ICt_{50} von zeitweilig handlungsunfähig machenden Kampfstoffen beträgt etwa das Zweifache der Schwellenkonzentration bzw. der ICt_5.

Für die Sicherheit der eigenen Truppen bei der Anwendung eigener Kampfstoffe verwendet die USA-Armee Ct-Werte zur Einschätzung von Gefährlichkeitsgraden:

Unbedeutend gefährlich

Die Kampffähigkeit der Einheit bleibt unbeeinträchtigt, obwohl bei einem Teil des Personalbestandes geringe Anzeichen einer Vergiftung auftreten können. Das Risiko ist unbedeutend.

Mittelmäßig gefährlich

Die Kampffähigkeit der Einheit ist durch auftretende Vergiftungsfälle etwas beeinträchtigt, aber sie ist noch in der Lage, die übertragenen Aufgaben zu erfüllen. Es ist ein mittleres Risiko.

Sehr gefährlich

Die Kampffähigkeit der Einheit kann durch größere Ausfälle stark beeinträchtigt sein. Es liegt ein Notrisiko vor.
Die dazu gehörenden Werte für Schwefelyperit (HD) und Sarin (GB) sind in Tabelle 5.13 enthalten.
Mit diesen Werten ist es möglich, bei höheren oder niedrigeren Konzentrationen die Aufent-

Tabelle 5.13

Gefährlichkeit	mg · min · m^{-3}	
	HD	GB
unbedeutend	1– 25	1– 5
mittelmäßig	20– 50	6–10
sehr	51–100	11–15

haltsdauer einzuschätzen. Ist z. B. $c_{CG} = 30\ mg \cdot m^{-3}$, so wird bereits nach 22 bis 30 s der Gefährlichkeitsgrad «sehr gefährlich» erreicht, weil mit $k = ct$ die Beziehungen

$$11 = 30\,t_1 \qquad 15 = 30\,t_2$$

$$t_1 = 0{,}37\ min \qquad t_2 = 0{,}5\ min$$

bestehen, die man durch Einsetzen der Werte für den Grad «sehr gefährlich» ($k = 11$ und $15\ mg \cdot min \cdot m^{-3}$) und c erhält.
Umgekehrt genügen 1,1 bis 1,5 $mg \cdot m^{-3}$ bei einer Expositionszeit von 5 min, um den mittelmäßigen und 10 min, um den sehr gefährlichen Grad zu erreichen.

Kontrollfragen

1. Welche taktisch-technischen Forderungen stellt man an chemische Kampfstoffe?
2. Welche Beziehung besteht zwischen der Zustandsgleichung idealer Gase und der Formel zur Berechnung der Sättigungskonzentration?
3. Von welchen Faktoren ist die Sättigungskonzentration abhängig?
4. Welche Beziehung besteht zwischen den Siedepunkten und den Sättigungskonzentrationen?
5. Was versteht man unter einem kurzwirkenden Kampfstoff?
6. Was versteht man unter der Wirkungsdauer eines chemischen Kampfstoffs?
7. Welche Faktoren beeinflussen die Seßhaftigkeit eines Kampfstoffs im Gelände?
8. Was versteht man unter der Seßhaftigkeit?
9. Welche Absichten verfolgt man mit der Herstellung taktischer Kampfstoffgemische?
10. Welche Kampfstoffe werden grundsätzlich nicht als Aerosol eingesetzt?
11. Was ist ein Aerosol?
12. Was besagt das RAOULTsche Gesetz?
13. Begründen Sie die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks einer Flüssigkeit!
14. Welche Kampfstoffe sind in Wasser gut löslich?
15. Wie können Aerosole gebildet werden?
16. Welchen Einfluß hat die Luftfeuchte auf Kampfstoffdämpfe und -aerosole?
17. Weshalb ist Wasser als Entgiftungsmittel für chemische Kampfstoffe nicht ausreichend?
18. Unter welchen Bedingungen werden Kampfstoffe durch Wasser vollständig hydrolysiert?
19. Was ist bei der Sicherstellung von chemischer Fundmunition und deren Entlaborierung zu beachten?
20. Welchen Charakter haben universell wirkende Entgiftungsmittel?
21. Welche Kampfstoffe können nur durch Inhalation ihre Giftwirkung entfalten?
22. Was versteht man unter einem Rezeptor?
23. Nennen Sie Beispiele für den Aufbau von Rezeptoren!
24. Von welchen Faktoren ist die Wirkung eines Kampf- oder Giftstoffs im Organismus abhängig?
25. Auf welchen Wegen erfolgt die Aufnahme von Kampfstoffen in den menschlichen Organismus?
26. Was ist ein Atemminutenvolumen?
27. Was sind «Schlittensubstanzen»?
28. Unter welchen Voraussetzungen können feste Substanzen in die Haut eindringen?

29. Was drücken die Schwellenwerte aus?
30. Was versteht man unter der «Reizschwelle» und der «handlungsunfähig machenden Konzentration»?
31. Welche Angaben sind für einen Toxizitätsvergleich zwischen mehreren Kampf- oder Giftstoffen erforderlich?
32. Wann betrachtet man chemische Substanzen als ungiftig?
33. Was drückt die LCt_{50} aus?
34. Was drückt die ID_{50} aus?
35. Welche Kampfstoffe verwendet man in kapitalistischen Ländern als Polizeikampfmittel?

Literaturhinweise

Brdička, H.: Grundlagen der physikalischen Chemie, Berlin 1968 und später.

Demus, D.: Allgemeine und physikalische Chemie, in Chimica, Bd. II, Leipzig 1972.

Cookson, J., und J. Nottingham: A Surrey of Chemical and Biological Warfare, London–Sydney 1968.

Edelmann, K.: Lehrbuch der Kolloidchemie, Berlin 1968.

Gadamer: Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zur Ausmittlung der Gifte, Göttingen 1966.

Karkoszka, A., u.a.: Broń CB, Warschau 1971.

Lipatow, S. M.: Physikalische Chemie der Kolloide, Berlin 1953.

Punte, C. L.: Some aspects of particle size in aerosol studies, in: Armed Forces Chemical Journal, 1958, S. 28–30.

USA-Felddienstvorschrift FM 3-10: Employment of Chemical and Biological Agents, Washington 1962 und 1966.

Weltgesundheitsorganisation: Health Aspects of Chemical and Biological Weapons, Genf 1970.

6. Einteilung chemischer Kampfstoffe

6.1. Einteilung nach physikalischen Gesichtspunkten 127
6.2. Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten 128
6.3. Einteilung nach toxikologischen Gesichtspunkten 129
6.4. Einteilung nach militärischen Gesichtspunkten 130
6.5. Einteilung nach lehrmethodischen Gesichtspunkten 132
Kontrollfragen 133

6. Einteilung chemischer Kampfstoffe

Die Einteilung chemischer Kampfstoffe erfolgt nach verschiedenen Prinzipien. Maßgebend für eine Systematik ist deren Zweckmäßigkeit für das entsprechende Arbeitsgebiet. Bei den Kampfstoffen läßt man sich von physikalischen, chemischen, pharmakologisch-toxikologischen, taktischen und methodischen Gesichtspunkten leiten.

In den NATO-Staaten ist es üblich, nach der Produktionslage, den angelegten strategischen Reserven und der Wirksamkeit einzuteilen in

- *strukturmäßige Kampfstoffe:* dazu gehören die in großen Mengen produzierbaren und bereitstehenden Kampfstoffe, die in den Anwendungsvorschriften aufgeführt sind; in den USA sind es die Kampfstoffe VX, Sarin, Yperit, Adamsit, Chlorazetophenon, Chlorbenzylidenmalondinitril, BZ und andere sowie verschiedene Gemische;
- *reservestrukturmäßige Kampfstoffe:* das sind Verbindungen, die nicht direkt als chemische Kampfstoffe produziert werden, aber bei Bedarf von der chemischen Großindustrie abgefordert werden können; in den USA bezieht man in diese Gruppe die Blausäure, die Halogenzyane, das Phosgen, arsenorganische Verbindungen und andere potentielle Kampfstoffverbindungen ein;
- *begrenzt strukturmäßige Kampfstoffe:* das sind Giftstoffe, die sich als Kampfstoffe bedingt eignen, aber großtechnisch für nichtmilitärische Zwecke hergestellt werden und als potentielle Kampfstoffe betrachtet werden, z. B. phosphororganische Insektizide, Arsen- und Phosphorwasserstoff, bzw. es sind Verbindungen, die nur in relativ kleinen Mengen zur Verfügung stehen, weil keine ausreichenden Produktionskapazitäten vorhanden und die Produktionskosten hoch sind sowie eine großtechnische Herstellung noch nicht möglich ist.

6.1. Einteilung nach physikalischen Gesichtspunkten

Nach physikalischen Gesichtspunkten teilt man die Kampfstoffe ein:

- nach dem **Aggregatzustand** bei 20 °C in
  - gasförmige Kampfstoffe, z. B. Phosgen, Arsen- und Phosphorwasserstoff;
  - flüssige Kampfstoffe, z. B. Blausäure, Yperit, Sarin, Soman;
  - feste Kampfstoffe, z. B. Adamsit, Chlorazetophenon, Chlorbenzylidenmalondinitril, Lysergsäurediäthylamid;
- nach dem **Dampfdruck** bei 20 °C bzw. nach dem **Siedepunkt** bei 760 Torr oder nach der **Sättigungskonzentration** in

- flüchtige Kampfstoffe, z. B. Phosgen, Blausäure, Sarin;
- wenig flüchtige Kampfstoffe, z. B. Soman;
- nichtflüchtige Kampfstoffe, z. B. VX, Tabun, Yperit.

6.2. Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten

Die chemischen Kampfstoffe stellen keine Stoffklasse dar. Ihre Einteilung entsprechend ihrer chemischen Struktur erfolgt nach den Stoffklassen der Chemie. Überwiegend sind es organische Verbindungen, die den typischen Gruppen zugeordnet werden.

Die chemische Systematik hat Vorteile für die Beurteilung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kampfstoffe, für die gesamte Analytik der Kampf- und Giftstoffe und für die Entgiftung. Mit den Kenntnissen aus der organischen Chemie lassen sich gewisse Rückschlüsse auf die chemische Stabilität der Kampfstoffe ziehen.

Die Nomenklatur der chemischen Kampfstoffe erfolgt nach den zur Zeit gültigen und praktizierten Empfehlungen und entspricht der für organische Verbindungen. Das schließt Irrtümer bei der Identifizierung der Kampfstoffe aus. Unbekannte Kampfstoffe lassen sich einordnen, und ihre Eigenschaften sind aus Analogschlüssen ableitbar.

Da innerhalb eng begrenzter chemischer Gruppen gewisse Beziehungen zwischen Struktur und toxischer Wirksamkeit bestehen, können bei Kenntnis dieser Beziehungen Aussagen über die Toxizität der in diesen Gruppen vorkommenden Verbindungen gemacht werden. Betrachtet man diese Beziehungen zusammen mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften, so kann man Rückschlüsse auf mögliche oder nichtmögliche Kampfstoffe in den betreffenden Gruppen ziehen.

Selbstverständlich gestattet die Einordnung der chemischen Kampf- und Giftstoffe in die Gruppen der organischen Verbindungen keine befriedigende Aussage über die pharmakologischen und toxikologischen Gesetzmäßigkeiten. Hier wären andere Einteilungen notwendig, in die die biochemischen Probleme mit eingehen. Obwohl in dieser Hinsicht schon mehrfach Vorschläge in der Literatur unterbreitet wurden, muß man dieses Problem in Anbetracht der noch nicht ausreichenden Kenntnisse über die biochemischen Vorgänge der meisten Vergiftungen als noch nicht ausgereift betrachten. Eine derartige Einteilung würde über den Rahmen der Kampfstoffchemie hinausgehen.

Chemische Kampf- und militärisch verwertbare Giftstoffe kommen in vielen organischen Gruppen vor. Es sind Alkane, Alkanole, Amine, Arsine, Phosphororganyle, Ester, Thioäther, Oxime, Alkaloide, Toxine und andere.

6.3. Einteilung nach toxikologischen Gesichtspunkten

Sehr zweckmäßig ist die Systematik der Kampfstoffe nach ihrer **pharmakologisch-toxikologischen Hauptwirkung.**

Man unterscheidet:

- **reizerregende** Kampfstoffe, d. h. Augenreizstoffe, Nasen- und Rachenreizstoffe, z. B. Chlorazetophenon, Adamsit;
- **psychotoxische** Kampfstoffe, z. B. BZ, LSD;
- **hautschädigende** Kampfstoffe, z. B. Yperit, Lewisit;
- **lungenschädigende** Kampfstoffe, z. B. Phosgen, Chlortrifluorid;
- **allgemeingiftige** Kampfstoffe, z. B. Blausäure, Arsenwasserstoff;
- **nervenschädigende** Kampfstoffe, z. B. VX, Sarin;
- **Toxin**kampfstoffe, z. B. Botulinustoxin.

Da allgemein die Maßnahmen des Schutzes vor chemischen Kampfstoffen, der sanitären Behandlung, der Ersten Hilfe und auch für die Spezialbehandlung nach diesen Gruppen spezifiziert werden, ist diese Einteilung wichtig für jeden Bürger, besonders für den Armeeangehörigen, Funktionär und Arzt.

Unberücksichtigt bleiben in dieser Einteilung die mannigfaltigen Nebenwirkungen der Kampfstoffe. Die vielen als Kampf- oder Giftstoffe einsetzbaren anorganischen und organischen Verbindungen wie Schwermetallsalze, Alkaloide und biologische Gifte können in diese Gliederung nicht aufgenommen werden.

Eine begrenzte Systematik ist nach den *pathologischen Reaktionen*, die von den Kampfstoffen hervorgerufen werden, möglich. Danach wird unterteilt in

- Stoffe, die **akuten Sauerstoffmangel** hervorrufen (Erstickungsgifte):
  - durch Blockierung der Sauerstoffzufuhr (Lungenanoxämie), z. B. Chlorpikrin, Phosgen;
  - durch Blockierung des Sauerstofftransports (Blutanoxämie), z. B. Kohlenmonoxid, Arsen- und Phosphorwasserstoff;
  - durch Blockierung der Gewebeatmung (Gewebeanoxämie), z. B. Blausäure und Zyanverbindungen;
- Stoffe, die **entzündliche Prozesse** hervorrufen (entzündungserregende Gifte):
  - seröse und eitrige Entzündungen, z. B. Schwefelyperit;
  - nekrotische Zerstörungen mit starker allgemeingiftiger Wirkung, z. B. Stickstoffyperit und Lewisit;
- Stoffe, die **pathologische Reflexe** hervorrufen (reflektorische Gifte):
  - an den Sehorganen, z. B. Chlorazetophenon;
  - an den Atmungs- und Verdauungsorganen, z. B. Adamsit, Diphenylchlorarsin, Trialkylbleisalze;
  - an der Muskulatur, alle Cholinesteraseinhibitoren, z. B. phosphororganische Kampfstoffe;
- Stoffe, die in die **höheren Funktionen des Zentralnervensystems** eingreifen, z. B. BZ, LSD, Ditran, Bleitetraäthyl.

Auch diese Einteilung kann keinesfalls allen Faktoren gerecht werden. Sie ist eine Gliederung nach der hauptsächlichen Wirkung und beschränkt sich auf die wichtigsten als chemische

Kampfstoffe verwendbaren Giftstoffe. Weitere Klassifizierungen von Giftstoffen findet der Leser in der einschlägigen Literatur über Toxikologie. Hier werden die Einteilungen zum Teil nach den Wirkungsarten wie Blut-, Magen-, Darm-, Leber-, Nieren-, Herz-, Nerven-, Augen-, Haut- und Zellgifte oder, da die meisten der Gifte als Enzyminhibitoren wirken, nach ihren spezifischen Enzymwirkungen vorgenommen.

6.4. Einteilung nach militärischen Gesichtspunkten

Die angeführten Systematika faßt man für militärische Belange auf das Wesentlichste zusammen, um die Lage nach dem Einsatz von chemischen Kampfstoffen schnell zu beurteilen.

Damit eine möglichst genaue Einschätzung gegeben und Entschlüsse gefaßt werden können, sind die Kampfstoffe nach vier Gesichtspunkten zu charakterisieren:

- nach der grundsätzlichen Wirkungsart (Wirkungsergebnis);
- nach der pharmakologisch-toxikologischen Hauptwirkung;
- nach dem Wirkungseintritt und
- nach der Wirkungsdauer.

Nach der **grundsätzlichen Wirkungsart** unterscheidet man

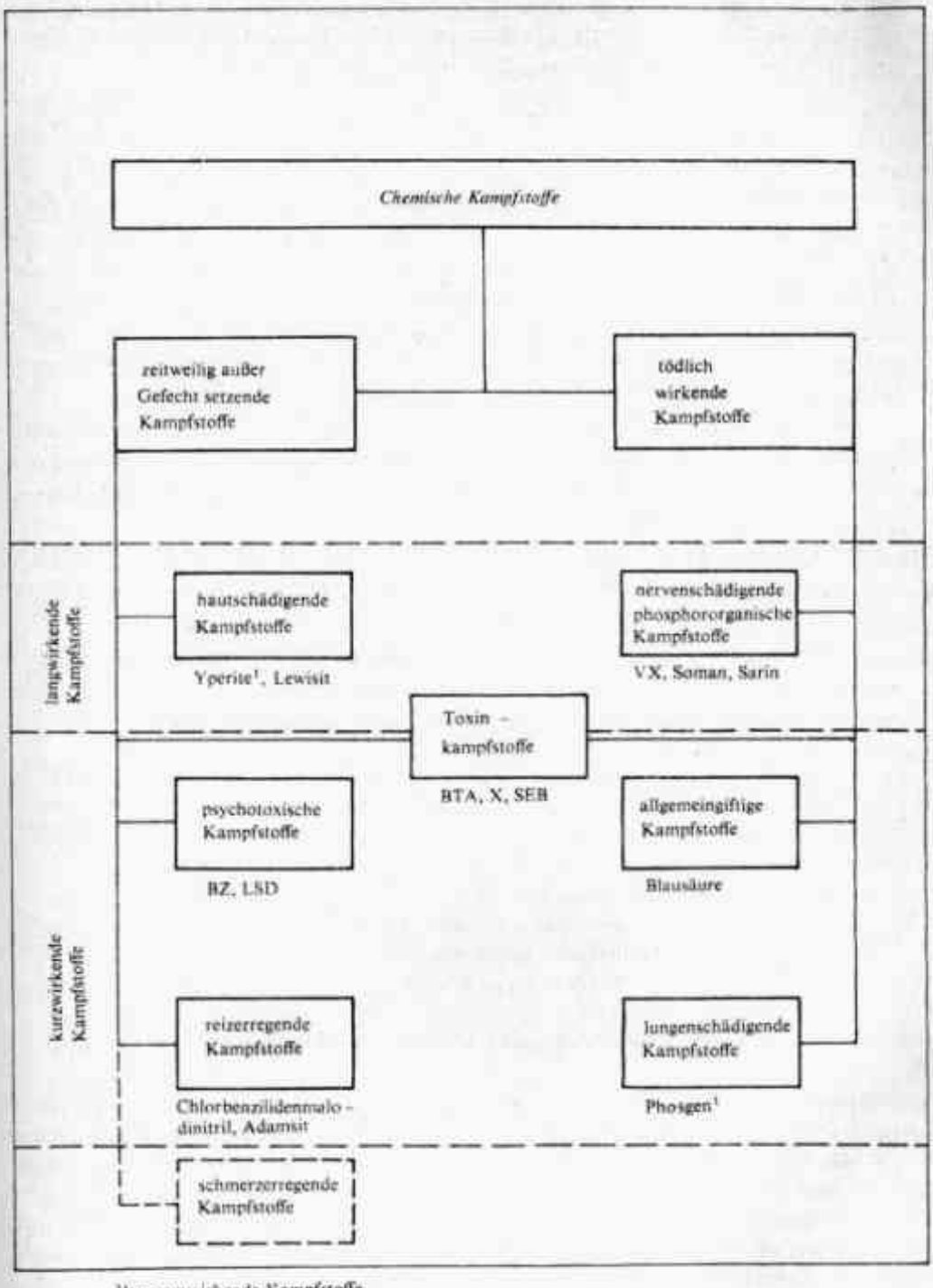
- *tödlich wirkende Kampfstoffe;* sie sollen den Gegner töten oder so schwer schädigen, daß er einer schnellen und möglichst langwierigen medizinischen Betreuung bedarf (VX, Sarin, Phosgen, Blausäure u. a.); und
- *zeitweilig außer Gefecht setzende Kampfstoffe;* sie sollen den Gegner für einige Tage oder Stunden völlig handlungsunfähig machen; die Dauer der zeitweiligen Erkrankung, physischen oder psychischen Schädigung soll die Einwirkungszeit um ein vielfaches übertreffen (reizerregende Kampfstoffe, Psychogifte, Yperite).

Die Einteilung nach dem Wirkungsergebnis darf nicht absolut und dogmatisch betrachtet werden. Zeitweilig außer Gefecht setzende Kampfstoffe wirken in Abhängigkeit von der Konzentration und der Expositionszeit unter Umständen tödlich. Kampfstoffe von der Art des Schwefelyperits wirken bei hochsommerlichen Temperaturen als Inhalationsgifte tödlich, ebenso wenn sie als Aerosolkampfstoffe eingesetzt werden sollten. Umgekehrt können tödlich wirkende Kampfstoffe bei kleinen Konzentrationen «nichttödlich» sein.

Nach der **pharmakologisch-toxikologischen Hauptwirkung** wird nach 6.3. eingeteilt. Oft werden die allgemeinschädigenden und nervenschädigenden Kampfstoffe zu einer Gruppe als «blut- und nervenschädigende Kampfstoffe» zusammengefaßt.

Nach dem **Wirkungseintritt** wird unterschieden in

- *schnellwirkende Kampfstoffe;* diese Kampfstoffe wirken ohne Latenzzeit, sie führen innerhalb weniger Minuten zur Kampfunfähigkeit entweder durch Tötung oder zeitweilige Schädigung (VX, Sarin, Blausäure, reizerregende Kampfstoffe); und



[1] langsamwirkende Kampfstoffe.

Bild 6.1 Einteilung chemischer Kampfstoffe nach militärischen Gesichtspunkten

- *langsamwirkende Kampfstoffe:* diese Kampfstoffe wirken nach einer Latenzzeit von einer bis zu mehreren Stunden und führen zur Tötung oder durch zeitweilige Schädigung zur Kampfunfähigkeit (Phosgen, Yperit, einige Psychogifte).

Wenn für diese Einteilung die Latenzzeit (versteckte Periode) unter bzw. über einer Stunde zugrunde gelegt wird, so sollte man bei der Beurteilung einiger Kampfstoffe beachten, daß sie bei tödlichen Konzentrationen in kurzer Zeit den Tod herbeiführen, aber die ersten Vergiftungssymptome bei geringeren Konzentrationen oder beim Auftreffen auf die Haut erst nach Latenzzeiten, die über einer Stunde liegen können, auftreten.

Nach der **Wirkungsdauer** wird unterschieden in

- *kurzwirkende Kampfstoffe;* es sind flüchtige Kampfstoffe, deren Vernichtungswirkung in der Atmosphäre, im Gelände nur Minuten bzw. weniger als eine Stunde anhält (Blausäure, Phosgen); und
- *langwirkende Kampfstoffe;* es sind wenig oder schlecht flüchtige bzw. seßhafte Kampfstoffe, deren Vernichtungswirkung in Abhängigkeit von den meteorologischen und topographischen Verhältnissen Stunden, Tage und auch länger dauern kann (Soman, Yperit, VX).

Natürlich können kurzwirkende Kampfstoffe, die allgemein bei normalen sommerlichen Temperaturen eine Wirkungsdauer unter einer Stunde haben, bei tieferen Außentemperaturen noch eine Vernichtungswirkung über eine Stunde haben.

Die als Umstände angeführten Beispiele bleiben bei der Zuordnung der Kampfstoffe unberücksichtigt. Um ein abschließendes Urteil abzugeben, müssen die spezifischen Eigenschaften der einzelnen Kampfstoffe bekannt sein und beachtet werden.

Nach den **Anwendungszielen und -orten** bezeichnet man oder teilt man die Kampfstoffe in anderen Ländern ein z. B. als

– Offensivkampfstoffe	– Defensivkampfstoffe,
– Luftkampfstoffe	– Geländekampfstoffe,
– Gaskampfstoffe	– Aerosolkampfstoffe,
– Gefechtskampfstoffe	– Diversionskampfstoffe,
– Gefechtskampfstoffe	– Hinterhaltskampfstoffe.

6.5. Einteilung nach lehrmethodischen Gesichtspunkten

Die Ausbildung der Armeeangehörigen, die Aufklärung der Bevölkerung und die Schulung spezieller Kader im Rahmen der Zivilverteidigung verlangen eine Gliederung des zu vermittelnden Stoffes nach didaktischen Gesichtspunkten. Bei der Ausbildung der Armeeangehörigen sind die Eigenschaften der Kampfstoffe in Anlehnung an die Einteilung nach militärischen Gesichtspunkten zu lehren. Die Kampfstoffe sind nach der grundsätzlichen Wirkungsart und nach der pharmakologisch-toxikologischen Hauptwirkung abzuhandeln. Ähnlich sollte auch bei der Zivilverteidigung verfahren werden.

Die Ausbildung der Kader des Chemischen Dienstes muß alle militärischen Probleme berücksichtigen, damit alle fachspezifischen Fragen zur chemischen Abwehr fachlich richtig erfaßt

und behandelt werden. Deshalb wurde in diesem Lehrbuch eine Einteilung vorgenommen, die die pharmakologisch-toxikologische Hauptwirkung und die chemische Konstitution der Kampfstoffe weitestgehend berücksichtigt. Die Abschnitte sind mit einigen Ausnahmen nach der Hauptwirkung gegliedert, die in sich nach chemischen Gesichtspunkten aufgeteilt sind. Von den Zusammenhängen zwischen der Toxizität und der chemischen Konstitution wird über die allgemeinen, physikalischen, chemischen und toxischen Eigenschaften der einzelnen Kampfstoffe zu den Darstellungsmethoden, den Einsatzmöglichkeiten und auf Fragen des Schutzes und der Entgiftung übergegangen.
Die nachfolgende Gliederung des militärischen Stoffgebiets konnte in den meisten Gruppen durchgesetzt werden:

1.	Pharmakologisch-toxikologische Gruppe
1.1.	Chemische Gruppe
1.1.1.	Chemische Konstitution und Wirkung
1.1.1.1.	Beziehungen der chemischen Konstitution zur Wirksamkeit
1.1.1.2.	Wirkungsmechanismus und Wirkungsweise
1.1.2.	Allgemeine Eigenschaften
1.1.3.	Kampfstoff (wichtiger Vertreter der Gruppe)
1.1.3.1.–4.	Physikalische, chemische und toxische Eigenschaften, Herstellung
1.1.4.	Analoge Verbindungen oder weitere Kampfstoffe
1.2.	Chemische Gruppe
1.2.1.–4.	wie oben
1.3.	Chemische Gruppe
1.3.1.–4.	wie oben
1.4.	Gefechtsanwendung der gesamten toxischen Gruppe
1.5.	Schutz gegen die Kampfstoffe der gesamten toxischen Gruppe und ihre Entgiftung

Entsprechend den einzelnen Belangen können in die Ausbildung die Maßnahmen der Ersten Hilfe, die Therapie oder die Indikation und Analytik mit einbezogen werden.

Kontrollfragen

1. Was versteht man unter einem langwirkenden Kampfstoff?
2. Nach welchen vier Gesichtspunkten erfolgt die Beurteilung eines Kampfstoffs?
3. Welcher Unterschied besteht zwischen einem schnellwirkenden und einem kurzwirkenden Kampfstoff?
4. Warum kann eine Systematik der Kampfstoffe nur nach toxikologischen Gesichtspunkten nicht vollständig sein?
5. Welche Kampfstoffe zählen zu den zeitweilig außer Gefecht setzenden Kampfstoffen?

7. Reizerregende Kampfstoffe

7.1. Chemische Konstitution und Wirkung 138
7.1.1. Kampfstoffe mit überwiegend augenreizender Wirkung 139
7.1.2. Kampfstoffe mit überwiegender Reizwirkung auf die oberen Atemwege 141
7.2. Halogenierte Ketone 145
7.2.1. Halogenierte aliphatische Ketone 146
7.2.2. Halogenierte aromatische Ketone 148
7.2.2.1. ω-Chlorazetophenon 148
7.2.2.1.1. Physikalische Eigenschaften 148
7.2.2.1.2. Chemische Eigenschaften 150
7.2.2.1.3. Herstellung 154
7.2.2.2. Brom- und Fluorazetophenon 154
7.2.3. Toxische Eigenschaften der halogenierten Ketone 155
7.3. Halogenierte Nitrile 155
7.3.1. 2-Chlorbenzylidenmalondinitril 156
7.3.1.1. Physikalische Eigenschaften 156
7.3.1.2. Chemische Eigenschaften 157
7.3.1.3. Herstellung 159
7.3.1.4. Toxische Eigenschaften 159
7.3.2. Brombenzylzyanid 160
7.3.2.1. Physikalische Eigenschaften 161
7.3.2.2. Chemische Eigenschaften 161
7.3.2.3. Toxische Eigenschaften 163
7.3.3. Weitere augenreizende Nitrile 163
7.4. Halogenierte Nitroalkane 163
7.4.1. Trichlornitromethan 165
7.4.1.1. Physikalische Eigenschaften 165
7.4.1.2. Chemische Eigenschaften 167
7.4.1.3. Herstellung 169
7.4.1.4. Toxische Eigenschaften 169
7.4.2. Weitere toxische halogenierte Nitroalkane 170
7.5. Aromatische Arsenverbindungen 170

7.5.1.	Diphenylchlor- und Diphenylzyanarsin	171
7.5.1.1.	Physikalische Eigenschaften	172
7.5.1.2.	Chemische Eigenschaften	173
7.5.1.3.	Herstellung	175
7.5.2.	Diphenylaminchlorarsin	175
7.5.2.1.	Physikalische Eigenschaften	176
7.5.2.2.	Chemische Eigenschaften	177
7.5.2.3.	Herstellung	179
7.5.3.	Toxische Eigenschaften der Diarylhalogenarsine	180
7.6.	Weitere ausgewählte reizerregende Verbindungen	181
7.6.1.	Bleitrialkylverbindungen	181
7.6.1.1.	Eigenschaften	181
7.6.1.2.	Herstellung	185
7.6.2.	Pelargonsäuremorpholid	185
7.6.2.1.	Eigenschaften	185
7.6.2.2.	Herstellung	186
7.6.3.	Vanillylamide	187
7.6.3.1.	Eigenschaften	187
7.6.3.2.	Herstellung	188
7.6.4.	Dibenz(b,f)-1,4-oxazepin	189
7.6.4.1.	Eigenschaften	189
7.7.	Gefechtsanwendung reizerregender Kampfstoffe	190
7.8.	Schutz gegen reizerregende Kampfstoffe und Entgiftung	195
	Kontrollfragen	195
	Literaturhinweise	197

7. Reizerregende Kampfstoffe

Unmittelbar nach Ausbruch des ersten Weltkriegs setzten deutsche und französische Truppen Augenreizstoffe ein. Es handelte sich um bekannte Verbindungen, die keine industrielle Bedeutung besaßen. Einige hatte man vor dem Kriege im Polizeidienst verwendet. Die Wirkung der eingesetzten Verbindungen entsprach nicht den militärischen Absichten. Der Gegner wurde im offenen Gelände kaum oder nicht behindert. Die Gefechtskonzentrationen entsprachen nicht den Schwellenkonzentrationen. Einige Substanzen waren chemisch instabil. Anfangs benutzte man nur Gewehrgeschosse.

Trotz Verbesserung der Einsatzmittel und der Schaffung größerer Gefechtskonzentrationen war die Wirkung geringfügig, da die Truppen im Laufe der Zeit mit Augen- und Atemschutzmitteln ausgerüstet wurden. Das taktische Ziel konnte später nur darin bestehen, durch Anwendung über eine längere Zeit den Gegner unter die Schutzmittel zu zwingen und ihn dadurch in seiner Handlungsfähigkeit einzuschränken und zu behindern. Später gelangten wirksamere Verbindungen wie Bromaceton, Chlorpikrin und die Halogenzyane zur Anwendung. Diese Substanzen wirkten nicht nur augenreizend, sondern bei Einatmung auch giftig. Sie sollten zugleich tödlich wirken. Jedoch war der materielle Aufwand zur Schaffung tödlicher Konzentrationen viel zu hoch, so daß derartige Absichten auf einzelne Fälle beschränkt blieben und kaum Erfolg versprachen.

Mit der Einführung der nasen- und rachenreizenden Arsenorganoverbindungen änderte sich die Situation. Da diese Kampfstoffe als Aerosole zum Einsatz kamen, wurden sie von den Atemschutzfiltern nicht zurückgehalten.

Diese Filter enthielten nur eine imprägnierte Aktivkohle. Die Geschädigten rissen die Schutzmasken vom Gesicht. Ihr Einsatz erfolgte deshalb kombiniert mit tödlich wirkenden Kampfstoffen (Phosgen, Diphosgen), denen der Geschädigte schließlich schutzlos ausgesetzt war, da er durch die Reizwirkung gefechtsunfähig und demoralisiert war. Wegen ihrer «durchschlagenden» Wirkung bezeichnete man das eingesetzte Diphenylchlorarsin und -zyanarsin als «Maskenbrecher».

Mit wenigen Ausnahmen besitzen die im ersten Weltkrieg eingesetzten reizerregenden Kampfstoffe kaum noch militärische Bedeutung. Nach dem Krieg wurden das Adamsit und das Chlorazetophenon, zwei sehr wirkungsvolle und stabile reizerregende Kampfstoffe, bekannt. Sie zählen gegenwärtig noch zu den strukturmäßigen Kampfstoffen imperialistischer Armeen. Die Forschungen während und nach dem zweiten Weltkrieg führten zu einer Reihe starker Reizstoffe, unter anderem zu den militärisch verwertbaren Bleiorganoverbindungen, die in ihrer Nasen- und Rachenreizwirkung mit den Arsenorganoverbindungen vergleichbar sind, oder zu den Benzylidenmalonitrilen, von denen das o-Chlorbenzylidenmalondinitril, ein starker Reizstoff auf Augen und Atemwege, zu den strukturmäßigen Kampfstoffen zählt, und der

1963 bis 1972 in großen Mengen in Südvietnam gegen die Befreiungskräfte zum Einsatz kam.

Die militärische Bedeutung der reizerregenden Kampfstoffe ist umstritten. Zweifelsohne besitzen sie eine außergewöhnliche Wirkung bei überraschendem Einsatz im Nahkampf, bei der gewaltsamen Aufklärung, aus Hinterhalten usw. Ziele können mit ihrem Einsatz nur verfolgt werden, wenn der Gegner über keine Schutzmasken verfügt oder nicht in der Lage ist, diese rechtzeitig anzulegen. Die USA-Streitkräfte verfügen über eine große Zahl von Anwendungsmitteln für reizerregende Kampfstoffe.

Reizerregende Kampfstoffe dienen der Polizei in den kapitalistischen Ländern als Kampfmittel zur Auflösung von Demonstrationen und Menschenansammlungen, bei Verbrecherjagden, zum Selbstschutz usw. Man bezeichnet sie als «Riot Control Agents», als sogenannte Aufruhrkontrollmittel. Aus dieser Tatsache leiten imperialistische Kreise die Feststellung ab, daß derartige chemische Kampfstoffe keinen völkerrrechtlichen Vereinbarungen unterliegen. Demzufolge werden sie von ihnen auch den konventionellen Waffen zugeordnet.

Welche katastrophalen Auswirkungen der polizeiliche Einsatz von Augenreizstoffen auf wehrlose Menschenansammlungen haben kann, zeigt das Vorgehen der peruanischen Polizei im Mai 1964 während einer tumultösen Sportveranstaltung. 350 Tote waren das Ergebnis der zur Panik getriebenen Menschen.

Reizerregende Kampfstoffe sind chemische Verbindungen, die in sehr geringen Konzentrationen zur zeitweiligen Gefechts- bzw. Handlungsunfähigkeit führen.

Sie werden unterteilt in

- Kampfstoffe mit überwiegender Reizwirkung auf die Augen (Augenreizstoffe) und
- Kampfstoffe mit überwiegender Reizwirkung auf die oberen Atemwege (Nasen- und Rachenreizstoffe).

Es sind schnellwirkende, allgemein auch kurzwirkende Kampfstoffe. Mit ihrem Einsatz wird keine lange Wirkungsdauer angestrebt. Die größte Bedeutung haben gegenwärtig Chlorazetophenon, o-Chlorbenzylidenmalondinitril und Adamsit.

7.1. Chemische Konstitution und Wirkung

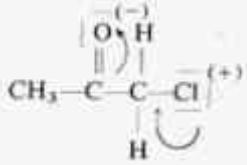
Bei der Betrachtung der reizerregenden Verbindungen fällt auf, daß es sich um mehrere Verbindungstypen, vornehmlich um halogenhaltige Substanzen, um Arsenverbindungen und teilweise auch um solche mit einer Doppelbindung im Molekül handelt. Da nicht alle derartigen Verbindungen physiologisch wirksam sind, entscheidet nicht nur die Zahl der Halogenatome, sondern ihre Natur, ihre Stellung zum Zentralatom und zur funktionellen Gruppe.

Augenreizstoffe sind überwiegend Halogenverbindungen, das können sein: halogenierte Aldehyde, halogenierte Ketone, verschiedene halogenierte substituierte aliphatische und zyklische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Oxime, Halogenkarbonsäureester, halogenierte Äther und Nitrile.

Nasen- und Rachenreizstoffe sind unter den halogenierten arsenorganischen, zum Teil auch unter bleiorganischen Verbindungen zu finden. Analoge Antimonverbindungen besitzen ähnliche toxische Eigenschaften.
An Stelle von Halogenatomen können bei einigen reizerregenden Substanzen Zyangruppen enthalten sein.

7.1.1. Kampfstoffe mit überwiegend augenreizender Wirkung

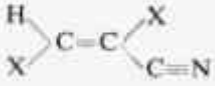
Die Ursache für die augenreizende Wirkung läßt sich nicht für alle Verbindungen eindeutig klären. In den meisten tränenreizenden Verbindungen treten die Halogenatome als Elektronendonatoren auf. Da es sich meist um Verbindungen mit Doppelbindungen handelt, sind die Halogenatome in der Lage, die Elektronen in Richtung der Doppelbindung zu verlagern. Bei normalen Halogen-Kohlenstoff-Bindungen tritt wegen des −I-Effekts eine Polarisierung des Moleküls in umgekehrter Form auf. Durch Anwesenheit von Gruppen mit starkem −I-Effekt, wie $-NO_2$, $>C=O$, $-C\equiv N$, ist das Halogenatom quasi «positiviert», z. B. in den halogenierten Ketonen.



(7.1)

Den gleichen Effekt findet man bei Brombenzylzyanid (7.2), bei den β-halogenierten Akrylsäurenitrilen (7.3) und anderen vor.

(7.2)



(7.3)

Durch die unterschiedliche Fähigkeit der Halogenatome, als Elektronendonator zu wirken, ergeben sich erwartungsgemäß Abstufungen in der physiologischen Wirksamkeit bei den einzelnen Substituenten.
Nach der Intensität der augenreizenden Wirkung ordnen sich die Substituenten: F < Cl < Br < J. Das Brompropanon (7.4) ruft einen stärkeren Tränenreiz hervor als das Chlorpropanon (7.5).

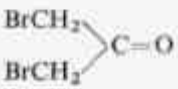
	Schwellenkonzentration	
$BrCH_2—CO—CH_3$	$1\ mg \cdot m^{-3}$	(7.4)
$ClCH_2—CO—CH_3$	$18\ mg \cdot m^{-3}$	(7.5)

Die allgemeine Giftigkeit dieser Verbindungen steht dagegen im umgekehrten Verhältnis. Sie ist im Vergleich zu anderen toxischen Stoffen gering und hat militärisch keine oder nur eine untergeordnete Bedeutung.
Eine weitere Voraussetzung für die augenreizende Wirkung halogenierter organischer Verbindungen ist die Stellung des Halogenatoms im Molekül. Die β-substituierten Verbindungen sind gegenüber den α-substituierten wirksamer.
Bei den aromatischen Verbindungen findet man nur unter den seitenkettenhalogenierten Verbindungen wie ω-Chlorazetophenon (7.6) oder Benzylchlorid (7.7) Augenreizstoffe vor, während die kernsubstituierten Verbindungen (Chlorbenzol usw.) unwirksam sind.

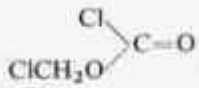
(7.6)

(7.7)

Mit steigender Anzahl der Halogenatome im Molekül verringert sich die augenreizende Wirkung zugunsten einer anderen toxischen. So neigt das 1,3-Dibrompropanon (7.8) zu einer starken Nesselwirkung. Der starke Augenreizstoff Chlorkohlensäuremonochlormethylester (7.9) wird durch weitere Substitution mit Chloratomen zu einer lungenschädigenden Substanz (s. auch Abschn. 10.1.).



(7.8)



(7.9)

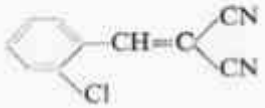
Alle Augenreizstoffe wirken unabhängig von ihrer chemischen Konstitution auf die sensiblen Nervenendigungen der Augenschleimhäute. Die Ursache ihrer Wirkung beruht auf einer Hemmung von Enzymen, deren Aktivität auf Sulfhydrylgruppen basiert, z. B. die Urease, die Hexokinase, das Papain. Die damit ausgelösten elektrischen Impulsketten erzeugen an den Nervenendigungen der Hornhaut des Auges den Tränenreiz.
Die ersten Symptome sind Brennen und Stechen in den Augen, Tränenfluß, Fremdkörpergefühl, Lidschluß; zeitweilige Blindheit und Bindehautentzündungen sind die Folgen höherer Konzentrationen.
Die Symptome gehen schnell zurück. Sie dauern meist nicht über 20 h. Verletzungen am Auge sind gutartig und verheilen relativ schnell. Ungewöhnlich hohe Konzentrationen und flüssige Augenreizstoffe, die in das Auge gelangt sind, können zur ständigen Blindheit führen.
Hohe Konzentrationen reizen bei Inhalation die oberen Atmungsorgane bzw. den gesamten Atemtrakt. Das Vergiftungsbild gleicht dann einer Phosgenvergiftung. Je nach

Konzentration und Inhalationszeit ist das Lungenödem mehr oder minder stark ausgeprägt.

NAEVE berichtete von einer tödlichen Chlorazetophenonvergiftung. Ein 24jähriger wurde in einem Keller (etwa 34 m^3) durch zwei Chlorazetophenon-Wurfkörper (je 2,7 g) so schwer vergiftet, daß er nach 20 min bewußtlos aufgefunden wurde. Nach 7,5 h verstarb der Vergiftete trotz ärztlicher Bemühungen an Lungenödem und Kreislaufversagen.

Durch Kontakt mit flüssigen und festen Augenreizstoffen oder bei Aufenthalt in hohen Aerosolkonzentrationen entwickeln sich auf der Hautoberfläche teilweise Erytheme. Die ersten Anzeichen sind Brennen und Jucken. Sie treten unmittelbar nach dem Kontakt auf. Besonders empfindlich gegenüber Aerosolen und den Dämpfen ist die schweißnasse oder erhitzte Haut. Die Hautreizungen sind gutartig und bedürfen selten einer ärztlichen Behandlung.

Das o-Chlorbenzylidenmalondinitril (CS)



(7.10)

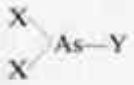
wirkt stärker auf Atemtrakt und Hautoberfläche als die vorstehend genannten reizerregenden Verbindungen. Es verursacht schwere Bindehautentzündungen. Die starken Störungseffekte in den oberen Atemwegen sind starker Husten, Brennen der Zunge und das Gefühl einer Verengung der Brust. Die größeren CS-Partikel wirken hauptsächlich auf die Augen, die kleineren vor allem auf die Atemwege. Zu Hauterythemen und Blasenbildungen kommt es bei längerer Einwirkung oder bei hohen Konzentrationen. Die Wirkungen können denen von Verbrennungen zweiten Grades entsprechen. Dieser reizerregende Kampfstoff wird gegenwärtig mit zu den wichtigsten zeitweilig außer Gefecht setzenden gezählt.

7.1.2. Kampfstoffe mit überwiegender Reizwirkung auf die oberen Atemwege

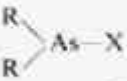
Militärisch interessierende nasen- und rachenreizende Substanzen sind hauptsächlich arsen- und bleiorganische Verbindungen. Andere metallorganische Verbindungen zeigen bei analoger Konstitution ähnliche physiologische Effekte. In der einschlägigen Literatur werden sie als potentielle Kampfstoffe nicht erwähnt. In der angelsächsischen Literatur bezeichnet man die Nasen- und Rachenreizstoffe als Sternutatoren.

Von den arsenorganischen Verbindungen sind die Arsen(III)-Verbindungen toxischer als die Arsen(V)-Verbindungen. Militärisch interessieren nur die ersten. Bezeichnend ist, daß ihr Arsenatom mit ein oder zwei Halogenatomen bzw. Zyangruppen verbunden ist. Für ihre physiologische Wirksamkeit ist Voraussetzung, daß zwei Valenzen des Arsenatoms mit zwei gleichartigen Atomen oder Atomgruppen abgesättigt

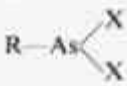
sind und die dritte Valenz mit einem anderen Atom oder einer anderen Atomgruppe verbunden ist.



Neben den reizerregenden arsenorganischen Verbindungen vom Typ I gibt es die vom Typ II, die überwiegend hautschädigend wirken. R können dabei Alkyl- oder Arylgruppen, X Halogenatome oder Zyangruppen sein.



(7.11)



(7.12)

Nachfolgend einige Phenylarsine als Beispiele:

$(C_6H_5)_3As$ (7.13)

Triphenylarsin
(militärisch uninteressant, geringe physiologische Wirkung)

$(C_6H_5)_2AsCl$ (7.14)

Diphenylchlorarsin
(stark nasen- und rachenreizend)

$C_6H_5AsCl_2$ (7.15)

Phenyldichlorarsin
(hautschädigend und auch nasen- und rachenreizend)

Das letzte Beispiel zeigt, daß es sich um keine Regel handelt. Bei beiden Typen können umgekehrte pharmakologisch-toxikologische Wirkungen auftreten.
Die nasen- und rachenreizende Wirkung der aromatischen Arsine ist stärker als die der aliphatischen, unabhängig vom Typ. Zum Typ (7.11) hin wird sie progressiv gesteigert.

CH_3AsCl_2 (7.16)

Methyldichlorarsin
ICt_{50} 25 mg · min · m^{-3}

$C_6H_5AsCl_2$ (7.17)

Phenyldichlorarsin
ICt_{50} 16 mg · min · m^{-3}

$(C_6H_5)_2AsCl$ (7.18)

Diphenylchlorarsin
ICt_{50} 1 mg · min · m^{-3}

(Über Struktur-Wirkungsbeziehungen des Typs (7.12) vgl. Abschn. 9.4.1.).

Der Einfluß der verschiedenen Halogenatome auf die reizerregende Wirksamkeit ist im Vergleich zu den halogenhaltigen Augenreizstoffen bei den arsenorganischen Reizstoffen umgekehrt. Die Wirksamkeit nimmt in der Reihe Cl > Br > J ab. Der Substituent —CN erhöht die Toxizität und verstärkt die reizerregende Wirkung.

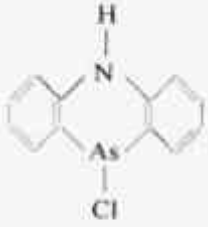
$(C_6H_5)_2AsCl$ (7.19)

Diphenylchlorarsin
Schwellenkonzentration: 0,1 mg · m^{-3}

$(C_6H_5)_2AsCN$ (7.20)

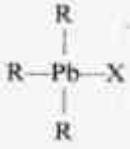
Diphenylzyanarsin
Schwellenkonzentration: 0,005 mg · m^{-3}

Tritt an die Stelle der Phenylgruppe ein größeres Aryl, so nimmt die Wirksamkeit ab. Damit ist die Zahl der militärisch möglichen Arsenorganoverbindungen begrenzt. Typische Vertreter arsenorganischer, reizerregender Kampfstoffe sind die zwei zuletzt genannten Verbindungen und das Diphenylaminchlorarsin, prinzipiell Verbindungen vom Typ (7.11).



(7.21)

Die reizerregenden bleiorganischen Verbindungen haben die Grundstruktur



(7.22)

Es sind Trialkylbleiverbindungen, in denen die 4. Valenz des Bleiatoms mit einem anorganischen oder organischen Säurerest verbunden ist.
Die Tetraalkylbleiverbindungen, z. B. das Bleitetraäthyl $Pb(C_2H_5)_4$, sind im Gegensatz zu den Trialkylbleiverbindungen als sehr starke Nervengifte bekannt. Sie wirken nicht reizerregend. Da die Dialkylbleiverbindungen praktisch auch keine reizerregende Wirksamkeit haben, ist die allgemeine Toxizität der Trialkylbleiverbindungen gering.
Die reizerregende Wirksamkeit der Trialkylbleisalze ist von der Art des Alkyls abhängig. Die größte Wirksamkeit haben die Tri-n-propylverbindungen, $(C_3H_7)_3Pb$-X, vor den analogen Äthyl- und Butylverbindungen. Die Trimethylbleisalze besitzen nur eine geringe Reizwirkung. Die Wirkungsintensität steigert sich in der Reihe $CH_3 < C_2H_5 < n\text{-}C_4H_9 < n\text{-}C_3H_7$ (vgl. Tab. 7.11).

X kann in diesen Verbindungen unter anderem sein: Methansulfonamid, Benzolsulfonamid, p-Toluolsulfonamid, o-Sulfobenzimid, Sulfoanilid, Azetat, Chlorazetat, n-Butyrat, o-Toluol, Sulfonat, p-Toluolsulfonat, i-Valeriat, Akrylat, Bromid und Chlorid.
Die Wirkung nimmt bei den entsprechenden Alkylbleisalzen etwa in der aufgeführten Reihenfolge ab. Die Salze der organischen Säuren wirken danach stärker als die der anorganischen Säuren. Eine der wirkungsvollsten Verbindungen ist das Tri-n-propylbleimethansulfonamid,

$$(C_3H_7)_3Pb—NH—SO_2CH_3 \tag{7.23}$$

das in Konzentrationen von $1:2{,}5 \cdot 10^7$ absolut unerträglich wirkt. Bei einer Konzentration von $1:10^7$ wirken nach einer Expositionszeit von 40 s das Triäthylbleibenzolsulfamid (7.24) und das Triäthylblei-p-toluolsulfamid (7.25) unerträglich.

$$(C_2H_5)_3Pb—NH—SO_2C_6H_5 \tag{7.24}$$

$$(C_2H_5)_3Pb—NH—SO_2—C_6H_4CH_3 \tag{7.25}$$

Die wirksamsten Trialkylbleisalze entsprechen in ihrer Potenz etwa dem Diphenylchlorarsin. Einige übertreffen es.

Die überwiegend auf die oberen Atemwege reizend wirkenden Kampfstoffe verursachen in geringen Mengen neben der Reizung der Schleimhäute der Nase und des Rachens auch Reizungen der Augenschleimhäute. Der Wirkungsmechanismus ist bei verschiedenen Substanzen differenziert, meist nicht befriedigend aufgeklärt.
Die arsenorganischen Verbindungen beeinflussen gewisse enzymatische Prozesse. Es ist bekannt, daß sie mit Sulfhydrylgruppen schnell reagieren. Sie schädigen vorübergehend die Kapillar- und Nervenzellen. Die eingeatmeten Aerosolpartikel bilden auf den Schleimhäuten Zentren der Reizerregungen für das periphere Nervensystem. Die Reizwirkung beschränkt sich nicht auf die lokal betroffenen Schleimhautbezirke, sondern greift auf das Gebiet der sogenannten Nebenhöhlen über.
Nach Entfernung der Kampfstoffe von den Schleimhäuten bleibt eine nachhaltige Wirkung bestehen, was auf eine Schädigung der Zellen der sensiblen Nerven zurückgeführt wird.

MÜLLER bewies anhand seiner Versuche mit Diphenylchlorarsin, daß die Arsenorganoverbindungen dieses Typs schon in Grenzkonzentrationen ($1:10^9$) nach mehrstündiger Einwirkung eine Vermehrung der sichtbaren Mitosen im Epithelgewebe hervorrufen und daß bei der Zellteilung abnormale Chromosomenordnungen sichtbar werden. Diese Erscheinungen charakterisieren diese Verbindungen als starke Mitosegifte.

Die Symptome stellen sich bei den Arsenorganoverbindungen später als bei den Augenreizstoffen ein. Die Latenzzeit beträgt maximal 20 bis 30 min; sie ist abhängig von der Konzentration und von der Einwirkungszeit. Allgemein werden die ersten Symptome bei einer Konzentration um 0,1 $mg \cdot m^{-3}$ schon nach 0,5 bis 5 min beobachtet. Das Wirkungsmaximum tritt einige Minuten später auf und klingt nach 4 bis 6 h ab.

Die Wirkung erstreckt sich auf
- Reizung der oberen Atemwege,
- Schädigung der oberen Atemwege,
- Augenreizung,
- Systemeffekte am Zentralnervensystem und
- Schädigung der Hautoberfläche.

Durch Reizung im Nasen- und Rachenraum kommt es zu quälendem Hustenreiz, zu unstillbarem Niesreiz und zur Steigerung der Sekretion der Nase und der Speicheldrüsen. Zugleich kommt es zu übermäßiger Augenreizwirkung, zu starkem Tränenfluß und bei höheren Konzentrationen unter anderem zu langwierigen Bindehautentzündungen. Übelkeit, Brechreiz, Kopfschmerzen, später Kiefer- und Zahnschmerzen, Schmerzen am Brustbein und Atemnot als Begleiterscheinungen zeigen die Mitbeteiligung der Nebenhöhlen an.

Bei höheren Konzentrationen treten Schädigungen des Atemtraktes auf. Bei schweren Fällen entwickelt sich ein akutes toxisches Lungenödem, dessen Besonderheit die häufige Pseudomembranbildung aus fibrinösen Ausscheidungen ist. Lungenschädigungen muß man annehmen, wenn die Brustschmerzen nach 2 h nicht abgeklungen sind. Sie sind so schmerzhaft, daß der Vergiftete kaum Luft zu holen vermag und von Angstpsychosen heimgesucht wird, die den Eindruck einer Geistesstörung hinterlassen.

Die Folgen des systematischen Effekts sind Unsicherheit beim Gehen, Schwäche in den Beinen, Gelenk- und Muskelschmerzen, Schwindelgefühl, in schweren Fällen Muskelzuckungen und Krämpfe, zeitweilige beunruhigende Bewußtlosigkeit, in Einzelfällen Lähmung verschiedener Muskelgruppen.

Zur Hautwirkung kommt es bei Kontakt oder bei längerem Aufenthalt in einer mit hohen Konzentrationen vergifteten Atmosphäre. Es bilden sich Erytheme. Die betroffenen Hautstellen jucken, brennen und schwellen an. Unter Umständen bilden sich Blasen. Sie sind manchmal stark ausgebreitet. Es treten keine nekrotischen Zerstörungen des tieferen Zellgewebes auf, so daß die Heilungstendenz trotz der Schmerzhaftigkeit der Hautverletzungen gut ist. Nach 2 Tagen bildet sich Schorf, der nach 7 Tagen abgestoßen wird. Im Gegensatz zu den hautschädigenden Kampfstoffen kommt es zu keinen allgemeinen Vergiftungserscheinungen.

7.2. Halogenierte Ketone

Alle halogenierten Ketone besitzen eine mehr oder weniger starke Augenreizwirkung. Es können aliphatische und aromatische Verbindungen sein. Militärisch interessieren besonders die letzteren. Sie haben gegenüber aliphatischen Ketonen bessere physikalisch-chemische Eigenschaften. Sie sind chemisch stabiler, wirksamer und leichter herzustellen.

Die halogenierten aliphatischen Ketone sind Flüssigkeiten. Ihr chemisches Verhalten

entspricht den nichthalogenierten Ketonen, sie neigen allerdings stark zur Polymerisation. Ohne Zusatz von Stabilisatoren sind sie nicht lagerbeständig. Da sie Eisen beträchtlich angreifen, ist ihre Aufbewahrung nur in nichteisernen Behältnissen wie Blei-, Glas- und Tonbehältern möglich.
Die aromatischen Verbindungen sind feste, kristalline Substanzen, die sich unzersetzt verdampfen lassen. Sie sind unbegrenzt lagerfähig. Ihre wichtigsten Vertreter sind das Chlor- und das Bromazetophenon.

7.2.1. Halogenierte aliphatische Ketone

$BrCH_2—CO—CH_3$ (7.26)

Brompropanon
(Bromazeton)

$BrCH_2—CO—CH_2CH_3$ (7.27)

1-Brombutanon-(2)
(Brommethyläthylketon)

Beide Verbindungen kamen im ersten Weltkrieg zum Einsatz, zum Teil gemischt mit anderen als Nebenprodukt anfallenden halogenierten Ketonen. Ihre Anwendung erfolgte in Geschossen und Handgranaten.
Es sind rein farblose und technisch gelbbraune Flüssigkeiten mit stechendem Geruch. Bei Erwärmung bis zum Siedepunkt zersetzen sie sich. Ihre Detonationsbeständigkeit ist gering.
Beide Verbindungen neigen unter Abspaltung von Bromwasserstoff leicht zur Polymerisation. Die Augenreizwirkung geht dabei verloren. Als Stabilisatoren sind säurebindende, nicht alkalisierende Mittel, z.B. Magnesiumoxid, geeignet. Unter geeigneten Lagerbedingungen (keine hohen Temperaturen, lichtgeschützt) kann die Stabilisatorwirkung mehr als 20 Jahre anhalten.
Beide Verbindungen sind in Wasser unlöslich. In organischen Lösungsmitteln lösen sie sich gut.

Tabelle 7.1 Physikalische Angaben über Brompropanon und 1-Brombutanon-(2)

		Brompropanon	1-Brombutanon-(2)
F	°C	−54	44
Kp_{760}	°C	136	145 ... 146
p bei 20 °C	Torr	9	6,5
C_{max} bei 20 °C	$mg \cdot l^{-1}$	75	52
Dampfdichte		4,75	5,2
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,634	1,43
Löslichkeit in			
– Wasser		wenig löslich	unlöslich
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich in Alkoholen, Azeton	

Chemisch verhalten sich die halogenierten Ketone wie die nichthalogenierten. Die C=O-Bindung der Karbonylgruppe besteht aus σ- und π-Bindungen zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffatom. Die Bindung ist wegen der unterschiedlichen Elektronegativität der Atome polarisiert (−I-Effekt des Sauerstoffs). Deshalb gehen die halogenierten Ketone in typische Karbonylreaktionen ein und bilden z.B. mit Hydroxylamin Ketoxime,

$$BrCH_2{-}CO{-}R \xrightarrow[-\,HOH]{+\,NH_2OH} BrCH_2{-}C(=N{-}OH){-}R \tag{7.28}$$

mit Natriumhydrogensulfit entstehen kristalline Additionsprodukte,

$$BrCH_2{-}CO{-}R \xrightarrow{+\,NaHSO_3} BrCH_2{-}C(OH)(SO_3Na){-}R \tag{7.29}$$

und mit Zyanwasserstoff bilden sich flüssige Zyanhydrine.

$$BrCH_2{-}CO{-}R \xrightarrow{+\,HCN} BrCH_2{-}C(OH)(CN){-}R \tag{7.30}$$

Die Bromatome sind leicht substituierbar. Mit alkoholischen Alkalilaugen entstehen Hydroxyketone.

$$BrCH_2{-}CO{-}R \xrightarrow[-\,Br^{\ominus}]{+\,HO^{\ominus}} HOCH_2{-}CO{-}R \tag{7.31}$$

Durch Einwirkung von Alkalijodiden bilden sich die Jodketone, ebenfalls Reizstoffe.

$$BrCH_2{-}CO{-}R \xrightarrow[-\,Br^{\ominus}]{+\,J^{\ominus}} JCH_2{-}CO{-}R \tag{7.32}$$

Zur Entgiftung eignet sich die Reaktion mit einer wäßrigen oder alkoholischen Natriumsulfidlösung.

$$2BrCH_2{-}CO{-}R \xrightarrow[-\,2NaBr]{+\,Na_2S} S(CH_2{-}CO{-}R)_2 \tag{7.33}$$

Der gebildete Thioäther ist ungiftig.
Die industrielle Herstellung erfolgt durch Einwirkung von flüssigem Brom auf das Keton.

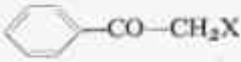
$$CH_3{-}CO{-}R \xrightarrow[-\,HBr]{+\,Br_2} BrCH_2{-}CO{-}R \tag{7.34}$$

Durch Zusatz von Chloraten zum Reaktionsgemisch wird der Bromwasserstoff zum Brom oxydiert. Im Prinzip läßt sich ein Reaktionsgemisch aus Natriumbromid, konzentrierter Schwefelsäure und einer äquivalenten Chloratmenge verwenden.

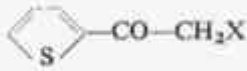
$$3CH_3{-}CO{-}CH_3 + 3NaBr + 3H_2SO_4 + NaClO_3 \rightarrow 3BrCH_2{-}CO{-}CH_3 + 3NaHSO_4 + 3H_2O + NaCl \tag{7.35}$$

7.2.2. Halogenierte aromatische Ketone

Von militärischem Interesse können nur in der Seitenkette substituierte Alkylarylketone sein. Neben den halogenierten Azetophenonen (Methyl-phenylketonen) (7.36) sind auch andere zyklische Ketone augenreizend, z.B. die 2-Halogenazetylthiophene (7.37).

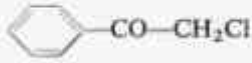


(7.36)



(7.37)

7.2.2.1. ω-Chlorazetophenon



(7.38)

Andere chemische Bezeichnungen: α-Chlorazetophenon, Chlormethylphenylketon, Phenazylchlorid
Übliche Abkürzungen: CN (USA), CAP, O-Salz (D)

Das Chlorazetophenon wurde während des ersten Weltkriegs in den USA untersucht. Es kam nicht mehr zur Anwendung, da die Produktionsanlagen bei Kriegsende noch im Bau waren. Es wurde mit Bromazetophenon während des zweiten Weltkriegs in allen kriegführenden Staaten in großen Mengen bereitgestellt. Neben seiner möglichen Verwendung als militärischer Kampfstoff benutzt man es seit Jahrzehnten in den kapitalistischen Ländern als Polizeikampfmittel. Chlorazetophenon kam im Aggressionskrieg der USA in Südvietnam in den sechziger Jahren zur Anwendung.

7.2.2.1.1. Physikalische Eigenschaften

Chlorazetophenon ist ein farbloser kristalliner Stoff, der bei 57 bis 58 °C schmilzt. Das technische Produkt ist grau gefärbt.
Obwohl der Dampfdruck des Chlorazetophenons relativ niedrig ist, die Sättigungskonzentration bei 20 °C 0,11 $mg \cdot l^{-1}$ beträgt und als Schwächungsfaktor für die Flüchtigkeit im Gelände maximal ein Wert von 10^{-2} angenommen werden muß, reicht die entstehende Dampfkonzentration aus, um ein mit Chlorazetophenon vergiftetes Gelände ohne angelegte Schutzmaske unbetretbar zu machen. Die Schwellenkonzentration für Chlorazetophenon beträgt $5 \cdot 10^{-4}$ $mg \cdot l^{-1}$.
Die Wirksamkeit der Chlorazetophenondämpfe ist von der Außentemperatur abhängig. Unter 10 °C ist die Sättigungskonzentration bzw. die Flüchtigkeit zu gering, als daß wirksame Konzentrationen in der Atmosphäre entstehen könnten (Tab. 7.3). Die Anwendung ist bei tiefen Temperaturen nur als Aerosol möglich. Chlorazetophenon

Tabelle 7.2 Physikalische Angaben über Chlorazetophenon

F	°C	58 ... 59
Kp_{760}	°C	245
Kp_{14}	°C	139 ... 141
p bei 20 °C	Torr	0,013
C_{max} bei 20 °C	$mg \cdot l^{-1}$	0,105
Dampfdichte		5,3
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,321
Löslichkeit in		
– Wasser	%	0,1
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich in Halogenalkanen, Alkoholen, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff
– KS		Chlorpikrin, Phosgen, S-Yperit, Chlorzyan
– anorganischen Flüssigkeiten		wenig löslich in $SnCl_4$, $TiCl_4$

wird überwiegend in pyrotechnischen Gemischen bzw. als Pulver oder in Lösungen eingesetzt. Es ist thermisch ausreichend stabil.

Das Chlorazetophenon läßt sich unzersetzt schmelzen und unzersetzt bei seiner Siedetemperatur verdampfen. Das ermöglicht die unmittelbare Füllung von Granaten mit pyrotechnischen Gemischen und selbst mit Sprengstoff. Chlorazetophenon ist geschmolzen mit 2,4,6-Trinitrotoluol mischbar. Beide sind annähernd spezifisch gleich schwer.

Chlorazetophenon ist in Wasser praktisch unlöslich. Seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und in Kampfstoffen nutzt man zur Herstellung taktischer Chlor-

Tabelle 7.3 Dampfdruck und Sättigungskonzentration des Chlorazetophenons

Temperatur	°C	−20	−10	0	10
Dampfdruck	Torr	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$
Sättigungskonzentration	$mg \cdot l^{-1}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2 \cdot 10^{-2}$

Temperatur	°C	20	30	40	50
Dampfdruck	Torr	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$	$7{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$
Sättigungskonzentration	$mg \cdot l^{-1}$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	$5{,}7 \cdot 10^{-1}$	1,2

azetophenonlösungen. Diese können je nach Vergiftungsdichte, Konzentration, den meteorologischen und Geländeverhältnissen Stunden und Tage wirksam sein. Beispiele solcher Lösungen sind:

Abkürzung (USA)	Zusammensetzung
CNB	10% CAP
	45% Tetrachlormethan
	45% Benzol
CNC	30% CAP
	70% Chloroform
CNS	24% CAP
	36% Chlorpikrin
	38% Chloroform

Die Lösung CNS hat folgende Eigenschaften:

F	°C	−21
Kp	°C	etwa 100
C_{max} bei 20°C	$mg \cdot l^{-1}$	etwa 100
Dampfdichte		etwa 5
ϱ bei 20°C	$g \cdot cm^{-3}$	1,5

Die Wirkungsdauer der Lösung im Sommer soll im Freien 1 h, in Wäldern 2 h; im Winter im Freien 6 h und in Wäldern sogar bis zu einer Woche anhalten. Die Mischung ist stabil. Stahl wird nur wenig korrodiert.
Die Mischung CNB erstarrt zwischen −7°C und −30°C, die Mischung CNC bei etwa 0°C. Man verwendet solche Chlorazetophenonmischungen in Flugzeugabsprühgeräten.
Die Löslichkeit des Chlorazetophenons in flüssigen Kampfstoffen (Yperit, Phosgen, Chlorzyan) ist begrenzt. Solche Lösungen besitzen keine taktische Bedeutung.

7.2.2.1.2. Chemische Eigenschaften

Das Chlorazetophenon ist ein gemischtes, aliphatisch-aromatisches Keton. Als solches ist es chemisch relativ stabil. Seine chemischen Eigenschaften ähneln denen der aliphatischen Ketone. Die bekannten Reaktionen mit den Karbonylreagenzien, wie Hydroxylamin und Hydrazin, finden auch mit Chlorazetophenon statt. Die Hydrogensulfitadditionsverbindung bildet sich nicht.
Die thermische Stabilität des Chlorazetophenons ist gut, es ist detonationsbeständig. Erst oberhalb 300°C wird es bei längerer Wärmeeinwirkung (15 min) merklich gespalten; bei 300°C zu 1,5%, bei 600°C zu 9% und bei 750°C zu etwa 30%.

Hydrolyse

Chlorazetophenon ist sehr hydrolysebeständig. In siedendem Wasser wird es nicht oder nur unmerklich hydrolysiert. Die große Hydrolysebeständigkeit führt dazu, daß das Chlorazetophenon auf feuchter Erdoberfläche oder unter der Schneedecke seine physiologische Eigenschaft nicht verliert und bei günstigen Außentemperaturen wieder wirksam wird. Das trifft auch auf in den Erdboden eingespültes Chlorazetophenon zu. Die Hydrolysegeschwindigkeit wird durch Alkalien beschleunigt, verläuft aber bei normalen Temperaturen so langsam, daß diese Reaktion für Entgiftungszwecke wertlos ist. Eine quantitative Umsetzung wird durch Kochen in Alkalihydroxidlösung erreicht und besonders dann, wenn es sich um alkoholische Lösungen handelt.

$$C_6H_5—CO—CH_2Cl \xrightarrow[-\ NaCl]{+\ NaOH} C_6H_5—CO—CH_2OH \qquad (7.39)$$

Nach (7.39) bildet sich das ω-Hydroxymetylphenylketon (Hydroxyazetophenon), Kristalle, die bei 86 °C schmelzen.

Weitere Substitutionsreaktionen

Das Chloratom läßt sich durch stark nukleophile Reagenzien substituieren. In alkoholisch-wäßrigen Lösungen bildet sich mit Alkalijodiden das Jodazetophenon, eine Substanz aus nadelförmigen Kristallen.

$$C_6H_5—CO—CH_2Cl \xrightarrow[-\ Cl^{\ominus}]{+\ J^{\ominus}} C_6H_5—CO—CH_2J \qquad (7.40)$$

Analog zu den aliphatischen halogenierten Ketonen erweist sich auch beim Chlorazetophenon die Umsetzung mit Natriumsulfid in alkoholischen oder alkoholisch-wäßrigen Lösungen als die für eine eventuelle Entgiftung bestgeeignete Reaktion.

$$2C_6H_5—CO—CH_2Cl \xrightarrow[-\ 2NaCl]{+\ Na_2S} (C_6H_5—CO—CH_2)_2S \qquad (7.41)$$

Der Bis-(azetylphenyl)-thioäther (Phenazylthioäther) (F 74 °C) ist physiologisch unwirksam.

Durch Kochen mit Natriumthiosulfat erhält man das Natriumsalz der Azetylphenylthiosulfonsäure.

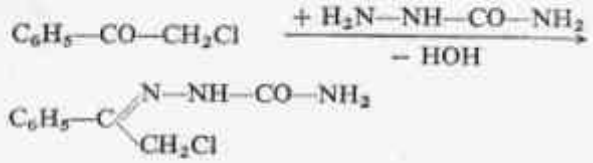
$$C_6H_5—CO—CH_2—S_2O_3Na \qquad (7.42)$$

Kondensationsreaktionen

Von den Karbonylreaktionen interessiert militärisch die Kondensation des Chlorazetophenons mit Hydroxylamin. In einer methanolisch-wäßrigen Lösung bildet sich bei Zimmertemperatur das ω-Chlorazetophenonoxim (Chlormethylphenylketoxim).

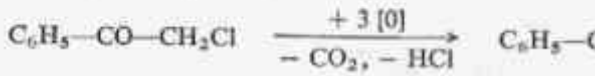
$$C_6H_5—CO—CH_2Cl \xrightarrow[-\ HOH]{+\ NH_2OH} C_6H_5—C\begin{matrix}N—OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_2Cl\end{matrix} \qquad (7.43)$$

Es ist eine farblose kristalline Verbindung (F 88,5 bis 89 °C). Sie wirkt stark augenreizend und ruft analog den halogenierten Oximen lang andauernde Hautreizungen (Nesselwirkung) hervor.
Mit Semikarbazid bildet sich das entsprechende Semikarbazon.



(7.44)

Neben den Additionsreaktionen nukleophiler Gruppen mit Stickstoff als Zentrum (Hydroxylamin, Semikarbazon) geht Chlorazetophenon mit seiner Karbonylgruppe mit solchen, die Sauerstoff als Zentrum enthalten, in Reaktionen ein. In geeigneten Lösungsmitteln (Benzol, Dioxan) wird Chlorazetophenon durch starke Oxydationsmittel, z. B. durch Chromsäure, Kaliumpermanganat, Selendioxid und Hypochlorite, zur Benzolkarbonsäure oxydiert.



(7.45)

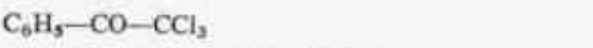
Als Nebenprodukte bilden sich unter anderem die Phenylessigsäure und das Phenylglyoxal.
Salpetersäure wirkt teils oxydierend, teils nitrierend.

Chlorierung

Unter geeigneten Bedingungen sind beim Chlorazetophenon Seitenketten- und Kernhalogenierungen möglich. Die Chlorderivate sind weniger augenreizend. Es sind sehr starke Nesselstoffe, die man wegen dieser hautschädigenden Wirkung zu den potentiellen Kampfstoffen zählt.
Eine Chlorierung in der Seitenkette (Wärme, Licht) führt zu

(7.46)

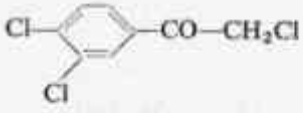
Dichlorazetophenon (F 21 °C)



(7.47)

Trichlorazetophenon (Kp_{25} 145 °C)

In Gegenwart von Halogenüberträgern ($FeCl_3$, $AlCl_3$) bildet sich ein starker Nesselstoff, das ω,3,4-Trichlorazetophenon



(7.48)

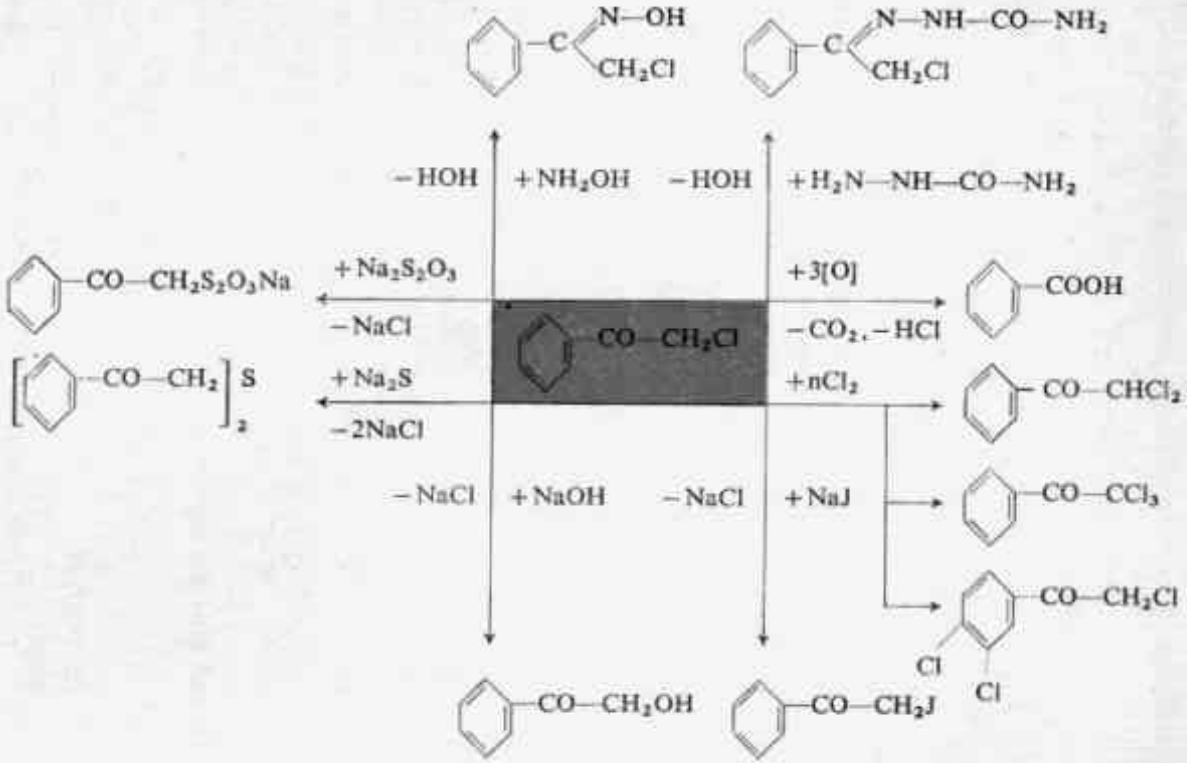
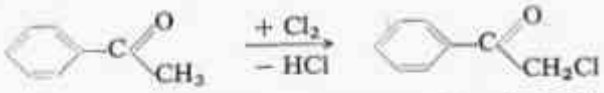


Bild 7.1 Übersicht über ausgewählte Reaktionen des Chlorazetophenons

7.2.2.1.3. Herstellung

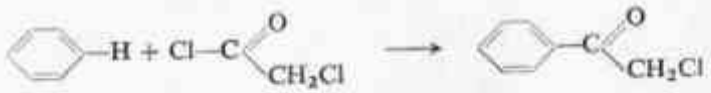
Chlorazetophenon läßt sich industriell herstellen
- durch Chlorierung von Azetophenon und
- aus Benzol und Chlorazetylchlorid.

Chloriert wird das durch Luftoxydation von Äthylbenzol dargestellte Azetophenon. Die Chlorierung erfolgt durch Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung.



(7.49)

Für die industrielle Herstellung ist die Azylierung von Benzol mit Chlorazetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS günstig.

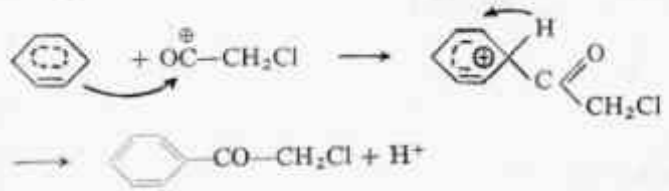


(7.50)

Der Reaktionsmechanismus ist folgender:

(I) $ClCH_2—CO—Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons ClCH_2—CO\,[AlCl_4] \rightleftharpoons ClCH_2—\overset{\oplus}{C}O + \overset{\ominus}{AlCl_4}$

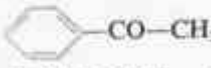
(II)



(III) $^{-}AlCl_4 + H^{+} \rightleftharpoons H[AlCl_4] \rightleftharpoons HCl + AlCl_3$ (7.51)

7.2.2.2. Brom- und Fluorazetophenon

ω-Bromazetophenon

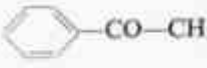


(7.52)

F 50 bis 51 °C Kp_{760} 260 °C Kp_{12} 133 bis 135 °C

Es sind farblose rhombische Kristalle. Das technische Produkt ist stark gelbbraun gefärbt. Bromazetophenon ist in Wasser unlöslich und wird in der Siedehitze nicht hydrolysiert. Seine chemischen Eigenschaften sind analog dem Chlorazetophenon.

ω-Fluorazetophenon



Kp_8 98 °C (7.53)

Es wird analog zum Chlorazetophenon aus Benzol und dem Fluorazetylchlorid durch Azylierung von Benzol hergestellt. Die Verbindung wirkt augenreizend.

7.2.3. Toxische Eigenschaften der halogenierten Ketone

Von den halogenierten Ketonen ist das Chlorazetophenon der bekannteste und stärkste Augenreizstoff.

Die mittlere gefechtsunfähig machende Konzentration (ICt_{50}) von Chlorazetophenon wird mit etwa 80 mg · min · m^{-3} angegeben. Konzentrationen von 2 mg · m^{-3} verursachen Hautreizungen im Gesicht. Die LCt_{50} für Chlorazetophenon wird auf 10000 bis 11000 mg · min · m^{-3} geschätzt.

Die LCt_{50}-Werte für Chlorazetophenon bei Tieren betragen in mg · min · m^{-3}:

- Ratten 3700
- Mäuse 73500
- Meerschweinchen 35000

7.3. Halogenierte Nitrile

Unter den chemischen Kampfstoffen begegnet man einer ganzen Anzahl von Stickstoffverbindungen wie Nitroalkane, Amine, Oxime und Nitrile. Unter den Nitrilen findet man neben der stark toxischen Blausäure eine Reihe von Augenreizstoffen vor.

Die Toxizität der Verbindungen, die in ihrem Molekül CN-Gruppen enthalten, wird in den meisten Fällen bei Anwesenheit eines oder mehrerer Substituenten vermindert, so schon durch Einführung einer zweiten Zyangruppe (Dizyan). Wird der Wasserstoff der Blausäure (HCN) durch ein Halogenatom substituiert (Halogenzyane), vermindert sich die Giftigkeit, und die Verbindungen wirken augenreizend. Man kann diese Beobachtung auch bei höher molekularen Verbindungen machen. So ist das Akrylnitril (7.54) giftig, aber nicht augenreizend, während die Halogenakrylnitrile (7.55) Augenreizstoffe sind.

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N \qquad (7.54)$$

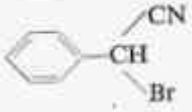
$$Hal{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}N \qquad (7.55)$$

Tabelle 7.4

Verbindung	untere Reizgrenze	erträglich
	mg · m^{-3}	mg · min · m^{-3}
Bromazetophenon	0,31	5,0
1-Brombutanon-(2)	1,6	11,0
Brompropanon	1,0	10,0
Chlorazetophenon	0,3	4,5
Chlorpropanon	18,0	110,0

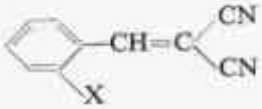
Die gleiche Feststellung trifft auf Benzylzyanid (7.56) und Brombenzylzyanid (7.57)

(7.56)



(7.57)

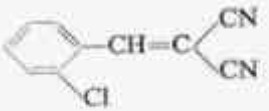
und auf die Benzylidenmalonnitrile zu, von denen verschiedene 2-substituierte Dinitrile (7.58) reizerregende Substanzen sind.



(7.58)

Der gegenwärtig wichtigste Vertreter von den Benzylidenmalondinitrilen, wie überhaupt von den halogenierten Nitrilen, ist das 2-Chlorbenzylidenmalondinitril, das unter der Bezeichnung CS ein strukturmäßiger Kampfstoff der USA-Armee ist und als Polizeikampfmittel in den kapitalistischen Ländern Verwendung findet.
Neben dieser Verbindung hat das Brombenzylzyanid noch eine gewisse Bedeutung. Diese Verbindung kam im ersten Weltkrieg mehrfach zum Einsatz.

7.3.1. 2-Chlorbenzylidenmalondinitril



Andere chemische Bezeichnung: o-Chlorbenzalmalodinitril. Übliche Abkürzungen: CS, OCBM, CB (F) (7.59)

1928 entdeckten die Amerikaner Corson und Stoughton bei der Herstellung und chemischen Untersuchung der Benzylidenmalondinitrile deren reizerregende Wirkung. In den dreißiger Jahren deutete man die mögliche militärische Verwendung dieser Substanzen an. Nach intensivem Arbeiten wählte man in den fünfziger Jahren vom britischen militärchemischen Forschungszentrum CDEE in Porton das CS als Kampfstoff aus, um damit das Chlorazetophenon als Polizeikampfmittel zu ersetzen. Das CS wurde 1954 in die Ausrüstung der USA-Nationalgarde und kurze Zeit später in die der USA-Armee aufgenommen. Die USA setzten es in großen Mengen von 1963 bis 1972 in Südvietnam ein. Seit Mitte der sechziger Jahre wird das CS in allen kapitalistischen Ländern als Polizeikampfmittel verwendet.

7.3.1.1. Physikalische Eigenschaften

Das 2-Chlorbenzylidenmalondinitril ist eine weiße kristalline Substanz mit einem feinen, schwach pfefferartigen Geschmack.
CS hat keinen merklichen Dampfdruck. Es wird nur als Aerosol durch Verschwelen aus pyrotechnischen Gemischen, durch Verstäuben oder in Lösungen angewandt.

Tabelle 7.5 Physikalische Angaben über 2-Chlorbenzylidenmalondinitril

F °C	95 ... 96
Kp_{760} °C	310 ... 315
Löslichkeit in	
– Wasser	praktisch unlöslich
– organischen Lösungsmitteln	unlöslich in CS_2, Petroläther wenig löslich in Äther, Tetrachlormethan, Äthanol gut löslich in Azeton, Dioxan, Benzol, Chloroform

Die pyrotechnischen Gemische enthalten etwa 40 bis 50% CS. Zum Verstäuben verfügt die USA-Armee über

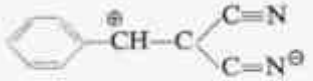
CS-1, ein mikroskopisch feines CS-Pulver, das 5% ausgewähltes Silikagel enthält; es ist vergleichbar mit Talkumpuder und wird in Explosivwaffen oder in Verstäubungsgeräten eingesetzt; und

CS-2, das dem CS-1 entspricht, aber mit Hexamethyldisiloxan, einem Silikon, behandelt ist; dadurch erhält das CS bessere Strömungseigenschaften, schwebt länger in der Luft und ist witterungsbeständiger.

CS setzt sich nach seiner Anwendung auf der Erdoberfläche, auf Pflanzen usw.ab. CS-2 ist dabei beständiger als CS oder CS-1 und kann daher im Gelände bis zu 14 Tagen und länger wirksam sein, so daß ausreichende Konzentrationen bleiben, um das Gelände ohne Schutzmaske unbetretbar zu machen.

7.3.1.2. Chemische Eigenschaften

CS ist ein Benzylidenmalondinitril. Infolge der –M-Effekte der Zyangruppen haben diese Verbindungen eine konjugierte Struktur, die auch die Reaktionsfähigkeit begründet.



(7.60)

Halogene werden deswegen durch die C=C-Bindung nicht addiert, während die meisten Reaktionen anfänglich die Bildung eines Addukts zum Inhalt haben, das je nach seiner Stabilität einer nachfolgenden Zersetzung oder weiteren Umsetzungen unterworfen sein kann oder nicht.

Hydrolyse

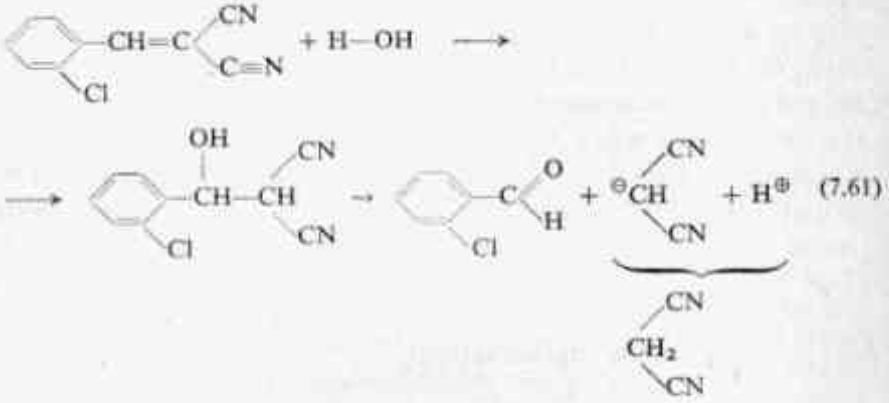
Das 2-Chlorbenzylidenmalondinitril ist relativ gut hydrolysebeständig. In 95%igem Äthanol (5% Wasser) werden hydrolysiert

- bei 30 °C: 50% in 95 min
  99% in 635 min;
- bei 40 °C: 50% in 40 min,
  99% in 265 min.

Die Hydrolyse ist abhängig vom Medium. Eine Erhöhung der H^+-Ionenkonzentration hat eine Verringerung der Hydrolysegeschwindigkeit zur Folge.

Im Gegensatz zu einfachen Nitrilen, die sich unter scharfen Bedingungen wie Siedehitze und Gegenwart starker Laugen hydrolysieren lassen, wird die Hydrolyse von 2-Chlorbenzylidenmalondinitril schon durch ein schwach alkalisches Medium stark gefördert.

Sowohl die basisch katalysierte wie auch die nicht katalysierte Hydrolyse verläuft wahrscheinlich über ein Additionsprodukt, das stufenweise zerfällt, dabei das 2-Chlorbenzaldehyd und ein stark reaktionsfähiges Karbanion liefert, welches dann schnell protonisiert und das Malondinitril (Propandisäuredinitril) ergibt.

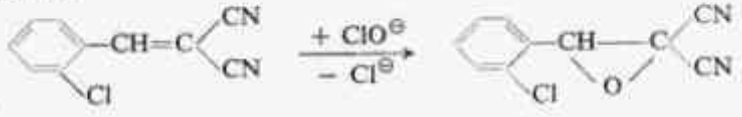


(7.61)

Reaktionen der C=C-Bindung

Mit Ozon geht CS in keine Reaktion ein.

Durch elektrophile Addition an der C=C-Bindung von chemisch gebundenem Sauerstoff, wie etwa von Hypochloriten, entsteht mit 2-Chlorbenzylidenmalondinitril ein Oxiran (Epoxid),



(7.62)

das eine stärkere Hautreizwirkung hat als CS.

Die Hydroxylierung mit Kaliumpermanganat führt zur Bildung der 2-Chlorbenzolkarbonsäure.

7.3.1.3. Herstellung

2-Chlorbenzylidenmalondinitril wird durch Kondensation von 2-Chlorbenzaldehyd mit Malondinitril in Gegenwart von Piperidin hergestellt nach

(7.63)

Die Reaktion ist schwach exotherm. Die Kristalle fallen in kurzer Zeit aus.
Analog zum CS lassen sich auf gleichem Wege das 2-Nitro- und das 2-Zyanbenzylidenmalondinitril herstellen. Beide Verbindungen sind gleichfalls starke Reizstoffe, die thermisch weniger stabil sein sollen als CS.

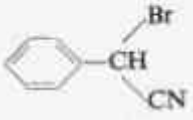
7.3.1.4. Toxische Eigenschaften

Das 2-Chlorbenzylidenmalondinitril bewirkt aerolisiert eine starke Reizwirkung auf die Augen und die oberen Atemwege. Innerhalb weniger Sekunden entsteht an den Augen eine schwere Bindehautentzündung, die von einem brennenden Gefühl, starken Schmerzen und Tränenfluß begleitet ist. Mit Ausnahme der Bindehautentzündung verliert sich die Wirkung nach 5 bis 15 min. Die Betroffenen sind nach dieser Zeit wieder handlungsfähig, obwohl gelegentlich gewisse Nachwirkungen (Lichtscheuheit, «müdes Gefühl» in den Augen) auftreten. Die Intensität der Bindehautentzündung nimmt nach 25 bis 30 min ab.
Die Wirkung auf die Atemwege besteht anfänglich in einem brennenden Gefühl im Rachenraum, später schmerzhaftem Brennen in der Brust. Es kommt zu Angstgefühlen, die die Gesamtsymptomatik verstärken und die Geschädigten abhält weder ein- noch auszuatmen. An frischer Luft klingen die Symptome schnell ab.
Weitere Erscheinungen der CS-Vergiftung sind starker Nasen- und Speichelfluß sowie starke Reizerscheinungen in der Nase. Gelegentlich trat bei Arbeiten mit CS Nasenbluten auf.
Auf der Haut entsteht an den betroffenen Stellen ein starkes Brennen, was besonders durch Feuchtigkeit (Schweiß, Tränen u. a.) verstärkt wird. Die Hautreizungen bleiben auch nach dem Waschen einige Stunden bestehen. Es können sich Erytheme und Blasen bilden.
Versuche an Menschen (Punte u. a.) zeigten, daß eine CS-Aerosolkonzentration von 1,5 mg · m^{-3} 90 min ertragen wurde. Der Nasen- und Augenreiz sowie die Kopfschmerzen waren erträglich. Bei einer allmählichen Steigerung der Konzentration auf 6 mg · m^{-3} hielten 75% der Personen diese Konzentrationserhöhung 20 bis 30 min aus. Verstärkt kam es zu Niesen, Tränenfluß, Hautreizungen, Brennen in der Brust, Hustenanfällen und anderem.

Personen, die plötzlich Konzentrationen um 6,0 mg · m^{-3} ausgesetzt wurden, konnten diese nicht ertragen.
Nach einem Lauf schnell atmende Personen ertrugen 10 mg · m^{-3} nur 13 s, 13 mg · m^{-3} nur 11 s und 39 · mg · m^{-3} nur 8 s lang.
Die ersten Symptome treten in Konzentrationen zwischen 2 mg · m^{-3} und 10 mg · m^{-3} auf. Die ICt_{50} beträgt 20 mg · min · m^{-3}. 80 mg · min · m^{-3} sind absolut unerträglich. Zu Lungenschädigungen soll es bei 2700 mg · min · m^{-3} kommen.
Die LCt_{50} für Personen mit einem mittleren AMV wird bei Inhalation von CS-Aerosolen (aus pyrotechnischen Gemischen) mit 61000 mg · min · m^{-3} angegeben. Andere Angaben gehen hinunter bis auf 10000 mg · min · m^{-3} (WHO).
Bei Hunden, die tödlichen Konzentrationen von CS-Aerosolen ausgesetzt waren, trat der Tod durch Atemnot auf. Durch kumulative Wirkung des CS in den Lungenbläschen kommt es zu beträchtlichen Störungen des Gasaustausches. Die Folge sind mehr oder minder starke Lungenödeme. Da bei hohen Konzentrationen der Tod in relativ kurzer Zeit nach der Einwirkung eintritt, ist eine Mitbeteiligung der Zyanidionen an der Vergiftung anzunehmen.
Die LCt_{50}-Werte für 2-Chlorbenzylidenmalondinitril bei Tieren betragen in mg · min · m^{-3}:

– Ratten	32500
– Mäuse	43500
– Meerschweinchen	8300
– Kaninchen	17300
– Tauben	36000
– Hunde	57000
– Affen	92000 ... 165000

7.3.2. Brombenzylzyanid



(7.64)

Andere chemische Bezeichnungen: Bromzyanmethylbenzol, Phenylbromzyanmethan
Übliche Abkürzungen: CA (USA, 1. WK), BBC (USA), Camite (F, 1. WK)

Das Brombenzylzyanid kam Ende des ersten Weltkriegs von französischer und amerikanischer Seite aus zur Anwendung. Sein Einsatz war im zweiten Weltkrieg zur Geländevergiftung und zur Verschleierung von Angriffen mit hautschädigenden Kampfstoffen vorgesehen. Die gegenwärtige Bedeutung dieses Kampfstoffs ist umstritten.

7.3.2.1. Physikalische Eigenschaften

Das reine Brombenzylzyanid besteht aus weißgelblichen bis schwach rosa gefärbten Kristallen. Technisch ist es eine braune, ölige Flüssigkeit. Wegen seiner geringen Flüchtigkeit hat das Brombenzylzyanid eine lange Wirkungsdauer.
Der Kampfstoff ist thermisch instabil. Seine Anwendung ist daher beschränkt. Die Geschosse haben nur kleine Sprengladungen. Der Kampfstoff kann deshalb nicht aerolisiert werden; auch ist seine Anwendung in pyrotechnischen Gemischen völlig ausgeschlossen.
Das Brombenzylzyanid hat einen ungünstigen Schmelzpunkt (25,4°C). Deshalb ist seine Anwendung als technisches Produkt oder als Komponente in Lösungen mit anderen Kampfstoffen vorgesehen worden, z. B. Brombenzylzyanid-Chlorpikrin-Mischungen. Ein 20%iger Chlorpikrinzusatz senkt den Erstarrungspunkt auf 1°C. Das technische Brombenzylzyanid erstarrt zwischen 15°C und 22°C.

7.3.2.2. Chemische Eigenschaften

Chemisch ist Brombenzylzyanid eine sehr beständige Verbindung. Seine thermische Beständigkeit dagegen ist sehr gering. Oberhalb 150°C wird es merklich zersetzt, bei

Tabelle 7.6 Physikalische Angaben über Brombenzylzyanid

F	°C		25,4		
Kp_{760}	°C		242 (Z)		
Kp_{15}	°C		137 ... 139		
p	bei °C	0	10	20	30
	Torr	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$
C_{max}	bei °C			20	30
	$mg \cdot l^{-1}$			0,13	0,28
Dampfdichte				6,6	
ϱ bei 20°C	$g \cdot cm^{-3}$			1,516	
Löslichkeit in					
– Wasser	praktisch unlöslich				
– organischen Lösungsmitteln	leicht löslich in Halogenalkanen, Ketonen, heißem Alkohol, Benzol, Äther, Eisessig				
– KS	Chlorpikrin, Phosgen, Diphosgen, S-Yperit u.a.				

200 °C bildet sich neben Bromwasserstoff und dem 1,2-Diphenyldizyanäthan (Dizyanstilben) ein teerartiges Produkt.

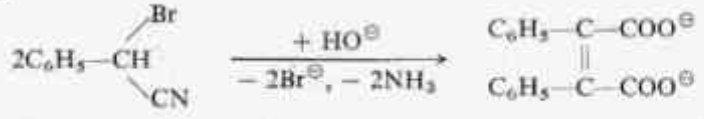
(7.65)

Brombenzylzyanid ist detonationsunbeständig. Es greift alle Metalle außer Blei an. Seine Aufbewahrung kann nur in Glas-, Emaille-, Porzellan- oder Plastgefäßen bzw. in Metallgefäßen mit geeigneten Schutzanstrichen (Chlorkautschuklacke) erfolgen.

Hydrolyse

Brombenzylzyanid ist sehr hydrolysebeständig. Bei Erwärmung setzt nur eine langsame Hydrolyse ein. Erst unter verschärften Bedingungen, wie in einer 20%igen Natriumhydroxidlösung, läßt es sich quantitativ umsetzen.

Alkoholische Alkalilaugen oder Alkalikarbonatlösungen reagieren schon in der Kälte mit Brombenzylzyanid unter Bildung des Alkalisalzes der Diphenyläthendikarbonsäure (Diphenylmaleinsäure) bei gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak und Bromwasserstoff.



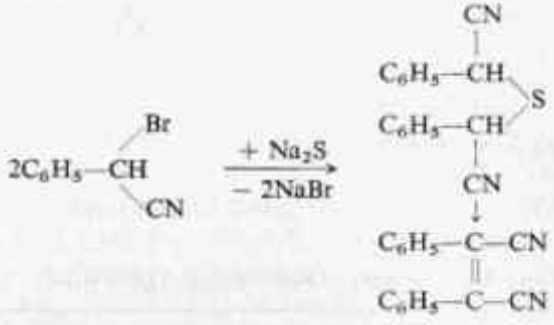
(7.66)

Durch Ansäuern des Reaktionsgemisches erhält man das Säureanhydrid als kristallinen Niederschlag (F 150°).

(7.67)

Weitere Reaktionen

In alkoholischen Natriumsulfidlösungen wird das Bromatom durch Schwefel substituiert. Das kristalline Reaktionsprodukt ist ein Bis-(phenyläthansäurenitril)-thioäther (F 150 bis 152 °C). Dieser zerfällt bei Erwärmung zu cis-1,2-Diphenyldizyanäthen und Schwefelwasserstoff.



(7.68)

Diese Umsetzung kann zur Entgiftung benutzt werden. Wäßrige Natriumsulfidlösungen reagieren zu langsam und sind als Entgiftungslösungen wenig geeignet.
Gegenüber Oxydationsmitteln ist Brombenzylzyanid beständig. Erst durch starke Oxydationsmittel wie Wasserstoffperoxid, Peroxide und Kaliumpermanganat wird es nach längerer Einwirkungszeit merklich angegriffen.
Halogensalze von Schwermetallen wie Eisen(II)-chlorid und Zinkchlorid bewirken eine katalytische Zersetzung in undefinierbare teerartige Produkte. Diese katalytische Zersetzung ist eine der Ursachen für die Unbeständigkeit des Brombenzylzyanids bei der Aufbewahrung in Metallbehältern.
Hergestellt wird Brombenzylzyanid nach

$$C_6H_5{-}CH_2CN \xrightarrow[-\,HBr]{+\,Br_2} C_6H_5{-}CH(Br)(CN) \qquad (7.69)$$

7.3.2.3. Toxische Eigenschaften

Das Brombenzylzyanid ist ein sehr starker augenreizender Kampfstoff. Die untere Reizgrenze beträgt 0,15 bis 0,3 mg · m^{-3}. Erträglich sind 5,0 mg · min · m^{-3}. Die ICt_{50} liegt bei etwa 80 bis 90 mg · min · m^{-3}. Bei hohen Konzentrationen oder längeren Expositionszeiten wirkt Brombenzylzyanid tödlich. Die LCt_{50} für Menschen wird mit 3500 mg · min · m^{-3} angegeben.
Die tödlichen Inhalationsdosen bei Tieren in mg · min · m^{-3} sind:

- Ratten 18900
- Schweine 4900

7.3.3. Weitere augenreizende Nitrile

In der Literatur findet man eine größere Zahl augenreizender Nitrile. Relativ stark reizend sind von den β-halogenierten Akrylsäurenitrilen
- trans-β-Chlorakrylnitril, ClCH=CHCN, und
- trans-β-Bromakrylnitril, BrCH=CHCN.

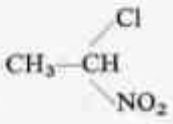
Es sind kristalline Verbindungen. Sie sind sehr flüchtig und sublimieren bei Zimmertemperatur. Weiterhin sind unter anderen bekannt: 3-Nitroakrylnitril, 4-Chlor-3-methyl-3-butennitril, α-Chlorbenzylzyanid; α,α-Dichlorbenzylzyanid, 2-Bromphenylazetonitril.

7.4. Halogenierte Nitroalkane

Im ersten Weltkrieg wurde von den halogenierten Nitroalkanen das Chlorpikrin (Trichlornitromethan) in größeren Mengen von allen kriegführenden Staaten angewandt. Derartige Verbindungen werden gegenwärtig industriell zur Herstellung organischer Gebrauchsgüter wie Schädlingsbekämpfungsmittel und Explosionsstoffe produziert.

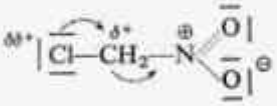
Die Einführung von Nitrogruppen in ein Molekül führt schon allgemein zu giftigen Verbindungen. Es sei hier an solche Verbindungen erinnert wie Nitrobenzol, Nitrotoluol und Trimethyltrinitroamin, die bei unsachgemäßer Handhabung schwere gesundheitliche Folgen nach sich ziehen können.
Die Halogenalkane wie Di- und Trichloräthan, Tri- und Tetrachlormethan sind als starke Nieren- und Lebergifte bekannt, die sowohl zu akuten als auch zu chronischen Vergiftungen führen.
Durch die Einführung von Nitrogruppen in die Halogenalkane wie umgekehrt von Halogenatomen in die Nitroalkane verändern sich die toxischen Eigenschaften. Die halogenierten Nitroalkane sind starke Augenreizstoffe, zugleich aber wirken sie lungenschädigend, wenn sich Halogen und Nitrogruppe am gleichen Kohlenstoffatom befinden. So wirkt z. B. das 1-Chlor-2-nitroäthan (7.70) nicht, das 1-Chlor-1-nitroäthan (7.71) aber augenreizend.

$$ClCH_2CH_2NO_2 \tag{7.70}$$



(7.71)

Damit die toxische Wirksamkeit im Sinne einer Kampfstoffwirkung erhalten bleibt, ist es notwendig, daß durch den −I-Effekt, den die Nitrogruppe auf Grund der vollen positiven Ladung des N-Atoms bewirkt, die oder das Halogenatom des C-Atoms, das die Nitrogruppe trägt, positiviert.



(7.72)

Bei den Äthanderivaten offenbart sich, daß die Anzahl der Nitrogruppen die toxische Wirksamkeit bestimmt. (7.70) ist nur ein schwacher Augenreizstoff. Vergrößert sich die Zahl der Substituenten, wie beim sym. Tetrachlordinitroäthan (7.73), so ist diese Substanz giftiger als das Trichlornitromethan (7.74). Ebenso verhält es sich mit dem sym. Tetranitrodichloräthan (7.75).

$$O_2N—CCl_2—CCl_2—NO_2 \tag{7.73}$$

$$Cl_3C—NO_2 \tag{7.74}$$

$$(O_2N)_2C(Cl)—C(Cl)(NO_2)_2 \tag{7.75}$$

Die Bromanaloga sind weniger toxisch als die Chlorverbindungen. Beim Trichlornitromethan (7.74) beträgt die untere Reizgrenze 14 mg · m^{-3}. Die Fluoranaloga sind giftiger als die Halogenverbindungen.
Die halogenierten Nitroalkane, insbesondere bezieht sich das auf Trichlornitro-

methan, sind stark lipoidlöslich und entsprechen in dieser Eigenschaft den Halogenalkanen. Sie wirken als Inhalationsgift, reizerregend und verursachen auf der Haut in flüssiger Form schwere Verbrennungen, die gewöhnlich zur Blasenbildung und zu nekrotischen Zerstörungen führen. Als Augenreizstoff bewirken sie schon bei geringster Konzentration das Schließen der Augenlider; Brennen, Schmerzen und Tränenfluß treten ohne vorherige Latenzzeit auf.

Das Trichlornitromethan wirkt nach Einatmung lungenschädigend, dabei hat es eine kürzere Latenzzeit als die typischen lungenschädigenden Kampfstoffe Phosgen und Diphosgen (Abschn. 10.1.). Auch ist der Wirkungsmechanismus der zum Lungenödem führenden Vergiftung ein anderer als beim Phosgen. Als Beweis führt GILLERT die intravenöse Injektion von Chlorpikrin an, die zu einem Lungenödem führt, nicht aber bei Diphosgen und Phosgen. Im Gegensatz zu Phosgen sind die halogenierten Nitroalkane hydrolysebeständig und werden von anderen Organteilen resorbiert. In der Leber, in den Nieren und im Herzen wirken sie zellzerstörend. Die ersten Symptome nach der Einatmung von Chlorpikrin sind Reizungen des Rachenraumes, Husten, Erbrechen, leichte narkotische, chloroformähnliche Wirkung, Depressionen.

Als Inhalationsgift ist das Chlorpikrin ungiftiger als Brombenzylzyanid. Seine starke Augenreizwirkung und die Inhalationstoxizität entspricht nicht mehr den Anforderungen, die an tödlich wirkende Kampfstoffe gestellt werden, deshalb zählt es zu den zeitweilig außer Gefecht setzenden Kampfstoffen.

7.4.1. Trichlornitromethan

$Cl_3C—NO_2$ (7.76)

Andere chemische Bezeichnungen: Chlorpikrin, Nitrochloroform
Übliche Abkürzungen: PS (USA), Klop (D)

Die Bezeichnung «Chlorpikrin» stammt von STENHOUSE (1848), der das Trichlornitromethan durch Einwirkung von 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure) auf Chlorkalk erhielt. Im ersten Weltkrieg kam Chlorpikrin allein, meist aber gemischt mit Chlor, Phosgen, Diphosgen, Zinn(IV)-chlorid zur Anwendung. Die USA-Armee benutzt Chlorazetophenon-Chlorpikrin-Lösungen als Übungskampfstoff. Derartige Lösungen wurden in den sechziger Jahren mehrfach in Südvietnam gegen die Befreiungskräfte eingesetzt. Chlorpikrin wird in verschiedenen Armeen als Übungskampfstoff verwendet.

7.4.1.1. Physikalische Eigenschaften

Chlorpikrin ist eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit einem charakteristischen stechenden Geruch. Durch Lichteinwirkung verfärbt es sich grüngelblich; was auf den Zerfall in Chlor und in Stickstoffoxide zurückzuführen ist. Es ist nicht brennbar. Spezifisch ist es bedeutend schwerer als Wasser.

Bei etwa −69 °C erstarrt Chlorpikrin und siedet bei 112 °C. Der große Temperaturbereich, in dem die Verbindung flüssig ist, und seine hohe Flüchtigkeit auch bei tiefen Temperaturen ermöglichen die Anwendung zu allen Jahreszeiten. Selbst in den Wintermonaten entstehen durch Verdunstung Konzentrationen, die ein Mehrfaches der ICt_{50} enthalten. Bei Temperaturen oberhalb 20 °C verdampft so viel, daß tödliche Konzentrationen erreicht werden.

Die Wirkungsdauer in bewachsenem Gelände beträgt bei normalen Temperaturen etwa 6 h. In dieser Zeit ist ein Betreten oder Durchqueren des vergifteten Geländes ohne Schutzmaske unmöglich.

Der Dampfdruck des Chlorpikrins läßt sich in Torr berechnen nach

$$\lg p = 8{,}2424 - \frac{2045{,}2}{T}$$

In Wasser ist Chlorpikrin praktisch unlöslich.

Hervorzuheben ist die gute Mischbarkeit mit Kampfstoffen wie Schwefelyperit, Stickstoffyperit, Diphosgen, Phosgen, phosphororganischen Kampfstoffen, die es zu einer brauchbaren Mischungskomponente für taktische Gemische macht, besonders mit relativ niedrigschmelzenden Kampfstoffen, um deren Anwendung im Winter zu ermöglichen.

Tabelle 7.7 Physikalische Angaben über Chlorpikrin

F	°C			−69,2	
Kp_{760}	°C			113	
Kp_{40}	°C			49	
p_s	bei °C	0	10	20	30
	Torr	5,91	10,87	16,91	30,5
C_{max}	bei °C	0	10	20	30
	$mg \cdot l^{-1}$	57	104	184	295
Dampfdichte				5,7	
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$			1,658	
Löslichkeit in					
– Wasser	%	0,16 (20°)			
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich in Halogenalkanen, Benzin, Benzol, Äthanol und anderen; wenig löslich in Äther			
– KS		Phosphororganoverbindungen, Yperit, Phosgen, Diphosgen und andere			
– anorganischen Lösungsmitteln		Silizium- und Zinntetrachlorid, Sulfurylchlorid und andere			

7.4.1.2. Chemische Eigenschaften

Trichlornitromethan wird am Siedepunkt in geringem Maße thermisch gespalten. Über 400 °C ist der Zerfall vollständig.

$$Cl_3C{-}NO_2 \rightarrow NOCl + COCl_2 \tag{7.77}$$

Das Nitrosylchlorid zerfällt weiter in Chlor und Stickstoff(II)-oxid, das durch den Luftsauerstoff zu Stickstoff(IV)-oxid oxydiert wird.
Die thermische Instabilität verbietet, Chlorpikrin als Übungskampfstoff in der Nähe offener Feuer einzusetzen. Der Kampfstoff ist, verglichen zu anderen Kampfstoffen, relativ detonationsunbeständig.
Durch Lichteinwirkung und unter dem Einfluß rauchender Schwefelsäure tritt ein merklicher Zerfall des Chlorpikrins ein.
Trockenes Chlorpikrin greift Metalle nicht oder nur unbedeutend an.
Das Chlorpikrin, wie alle anderen halogenierten Nitroalkane, verhält sich chemisch teilweise wie ein Halogenalkan oder wie ein Nitroalkan. Als Nitroalkan läßt sich das Chlorpikrin mit geeigneten Reduktionsmitteln reduzieren, zugleich werden die Halogenatome eliminiert. Nukleophile Reaktionen bewirken einen vollständigen Zerfall.

Hydrolyse

Trichlornitromethan wird in Wasser nicht hydrolysiert. Selbst in wäßrig-alkoholischen Lösungen ist die Hydrolyse äußerst schwach und wird erst durch Zusatz von Alkalihydroxiden, vor allem in der Wärme, vollständig.

$$Cl_3C{-}NO_2 \xrightarrow[-\,3HOH]{+\,6NaOH} 3NaCl + NaNO_2 + Na_2CO_3 \tag{7.78}$$

Da in diesen Reaktionsgemischen Alkoholationen vorliegen, bilden diese in einer Nebenreaktion die entsprechenden Tetraalkylester der Orthoameisensäure. Die Reaktion kann bei Verwendung reiner Alkalialkoholate als Hauptreaktion analytisch genutzt werden.

$$Cl_3C{-}NO_2 \xrightarrow[-\,3Cl^{\ominus}]{+\,4RO^{\ominus}} C(OR)_4 + NO_2{}^{\ominus} \tag{7.79}$$

Reduktion

Militärchemisch interessiert die stufenweise Reduktion von Chlorpikrin in saurer Lösung zum Amin. Als Zwischenprodukt bildet sich hierbei das Dichlorformoxim, ein hautschädigender Kampfstoff. Zur Entgiftung von Chlorpikrin eignet sich die Reduktion in neutraler bzw. schwach basischer Lösung mit Alkalisulfiden.
Bei der Reduktion mit Wasserstoff (Fe, Zn + HCl) lassen sich unter geeigneten Bedingungen die Zwischenstufen erfassen und isolieren. Besondere Bedeutung kommt dabei auch der katodischen Reduktion zu. Das Endprodukt der nichtgesteuerten Re-

duktion von Trichlornitromethan ist Methylamin (5). Im nachfolgenden Reaktionsschema wurden die bisher erfaßten Reaktionsprodukte aufgenommen.

$$Cl_3C{-}NO_2 \xrightarrow[-\,HOH]{+\,2H} \underset{(1)}{Cl_3C{-}NO} \xrightarrow[-HCl]{+\,H} \underset{(2)}{Cl_2HC{-}NO}$$

$$\xrightarrow{\text{Umlagerung}} \underset{(3)}{Cl_2C{=}NOH} \xrightarrow[-\,2HCl]{+\,6H} \underset{(4)}{H_3C{-}NHOH}$$

$$\xrightarrow[-\,HOH]{+2\,H} \underset{(5)}{H_3C{-}NH_2} \qquad (7.80)$$

Das Trichlornitrosomethan (1) ist eine die Atmungsorgane und die Augen reizende, unbeständige Flüssigkeit. Die nach dem Dichlorformoxim (3) entstehenden Reduktionsprodukte sind physiologisch harmlose Verbindungen. Das Dichlorformoxim (Phosgenoxim) besitzt eine sehr starke Nesselwirkung (s. auch Abschn. 9.5.3.).
Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in salzsaurer Lösung kommt es unter anderem zur Bildung von Chlorzyan.

$$Cl_3C{-}NO_2 \xrightarrow[-\,3SnCl_4,\,-\,2HOH]{+\,3SnCl_2,\,+\,4\,HCl} ClCN \qquad (7.81)$$

Besonders heftig verläuft die Reduktion mit Natriumsulfid in wäßriger oder besser in alkoholischer Lösung, sie führt zur völligen Zerstörung des Chlorpikrinmoleküls. Als Reaktionsprodukte bilden sich neben Natriumnitrit das Stickstoff(II)-oxid, Kohlenmonoxid und -dioxid, Stickstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Natriumchlorid. Die nachstehend angeführten Reaktionsgleichungen können nur ein annäherndes Bild der Reaktion wiedergegen.

$$2Cl_3C{-}NO_2 \xrightarrow{+\,3Na_2S} 3S + N_2 + 2CO_2 + 6NaCl \qquad (7.82)$$

$$2Cl_3C{-}NO_2 \xrightarrow{+\,3Na_2S} 3S + 2CO + 2NO + 6NaCl \qquad (7.83)$$

$$7Cl_3C{-}NO_2 \xrightarrow{+\,11Na_2S} 7S + 2CO + 2CO_2 + 2COS$$

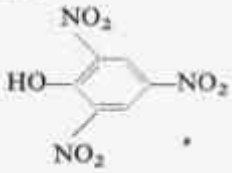
$$+ CS_2 + N_2 + 4NO + NaNO_2 + 21NaCl \qquad (7.84)$$

Die Umsetzung mit Natriumsulfidlösungen ist als einzig mögliche Entgiftungsreaktion für Chlorpikrin anzusehen. An Stelle alkoholischer Natriumsulfidlösungen eignen sich auch wäßrige Lösungen mit Zusätzen oberflächenaktiver Stoffe.

Als weitere, für analytische Bestimmungen nutzbare Reduktionsmittel seien genannt: Natriumamalgan, Hydrazin und die bereits unter der Hydrolyse angeführten Alkalialkoholate, besonders das Natriumäthylat.

7.4.1.3. Herstellung

Die industriellen Herstellungsverfahren basieren auf der Methode von STENHOUSE. Durch Einwirkung von Hypochloriten (Chlorkalk) auf 2,4,6-Trichlorphenol erfolgt Ringspaltung, und zugleich werden die entstandenen Reaktionsprodukte chloriert. Die Hauptreaktion verläuft etwa nach



$$\xrightarrow[-\,2Cl^{\ominus},\,-\,3OH^{\ominus},\,-\,3CO_3^{2\ominus}]{+\,11OCl^{\ominus}} \quad 3Cl_3C{-}NO_2 \tag{7.85}$$

An Stelle der in Wasser schwerlöslichen Pikrinsäure wurde das in Wasser leicht lösliche Kaliumpikrat verwandt. Dieses wurde vor Vermischung mit dem Chlorkalkbrei durch Vermengen der Pikrinsäure mit Kalziumoxid hergestellt. Die Reaktionswärme genügt, um das entstehende Trichlornitromethan zu verdampfen, das man nach der Kondensation erhält. Chlorpikrin läßt sich im Wasserdampfstrom gut destillieren.
An Stelle von Chlorkalk ist die unmittelbare Anwendung von Chlor für die Reaktion möglich; es wird in eine alkalische Lösung der Pikrinsäure oder anderer Nitrophenole eingeleitet. Im Prinzip entspricht diese Methode der Gleichung (7.85). Die Herstellung von Trichlornitromethan ist weiter möglich

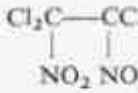
- durch Chlorierung von Nitromethan,
- durch Nitrierung von Trichlormethan und
- durch Reaktion von Azeton mit Nitrosylchlorid und einem Chlorüberschuß.

7.4.1.4. Toxische Eigenschaften

Trichlornitromethan reizt die Haut und die Schleimhäute. Es ruft Tränenabsonderungen, Lidschluß, Bronchitis und Lungenödem hervor.
Flüssiges Chlorpikrin verursacht schwere Hautschädigungen. Wegen seiner zum Brechen reizenden Wirkung bezeichnet man es in der angelsächsischen Literatur auch als «vomiting gas» (Brechgas).
2 mg · m^{-3} bewirken bei den meisten Personen in 3 bis 30 s das Schließen der Augenlider und Tränenreiz. Als untere Reizgrenze werden 10 bis 14 mg · m^{-3} angegeben. Unerträglich sind 50 mg · min · m^{-3}. Höhere Konzentrationen führen zu Magenbeschwerden, Erbrechen und Benommenheit. Konzentrationen um 200 mg · m^{-3} führen in wenigen Sekunden oder Minuten zur völligen Gefechtsunfähigkeit.

Schädigungen der Atmungsorgane treten über 100 mg · min · m^{-3} auf. Die LCt_{50} für Menschen beträgt etwa 20000 mg · min · m^{-3}. Der Tod tritt bei dieser Dosis binnen weniger Minuten ein.

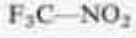
7.4.2. Weitere toxische halogenierte Nitroalkane



(7.86)

Tetrachlordinitroäthan

Es ist eine kristalline Verbindung, die unter Zersetzung zwischen 130 °C und 140 °C schmilzt. Sie ist in Wasser unlöslich und entspricht in ihrem chemischen Verhalten dem Trichlornitromethan. Sie ist etwa 6mal toxischer als das Trichlornitromethan und in ihrer Reizwirkung etwa 8mal stärker.



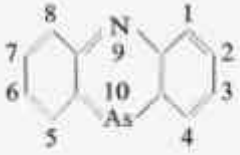
(7.87)

Trifluornitromethan (Fluorpikrin)

Es ist eine bei −31,1 °C siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe zu äußerst starken Hustenanfällen führen und tödlich wirken. Bei zunächst günstiger Tendenz des Vergiftungsverlaufs und einer scheinbaren Gesundung soll der Tod später noch eintreten können.
Augenreizend wirken außerdem unter anderen: sym. Dichlortetranitromethan, sym. Difluordichlordinitroäthan, Difluorchlornitromethan, Chlornitroäthylen, 1,2-Dinitroäthylenhalogenide, 1,1-Dichlor-1-nitrosoäthan, Trifluornitrosomethan, Trichlornitrosomethan.
Inwieweit diese Verbindungen militärische Bedeutung haben können, ist nicht bekannt. Einige der genannten Verbindungen stellt man industriell her.

7.5. Aromatische Arsenverbindungen

Die reizerregenden Diarylhalogenarsine sind kristalline Verbindungen. Der gegenwärtig wichtigste Vertreter ist das Diphenylaminchlorarsin, das entsprechend seiner Struktur als ein Derivat des Phenarsazins aufzufassen ist.

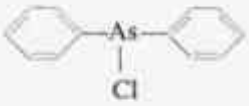


(7.88)

Chemisch haben die Diarylhalogenarsine die typischen Eigenschaften sekundärer Arsine. Sie sind oxydierbar. Als Halogenarsine sind sie hydrolysierbar. Durch den Einfluß der Arylgruppen ist die Hydrolyse nur unter verschärften Bedingungen nahezu quantitativ möglich, versagt aber beim Diphenylaminchlorarsin.
Diese Verbindungen haben einen äußerst geringen Dampfdruck und eine geringe

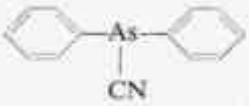
Flüchtigkeit. Sie reicht nicht aus, durch Verdampfen die minimalste Reizkonzentration zu bilden, so daß sie nur als Aerosol angewandt werden können.
In einigen flüssigen Kampfstoffen sind sie löslich. Das läßt ihre Verwendung in taktischen Gemischen zu. Der militärische Wert derartiger Mischungen ist allerdings fraglich.
Wegen ihrer stärkeren reizerregenden Wirkung interessieren nur die Chlorverbindungen und solche, die an Stelle von Halogen die Zyangruppe enthalten.

7.5.1. Diphenylchlor- und Diphenylzyanarsin



(7.89)

Diphenylchlorarsin (Diphenylarsinchlorid)
Übliche Abkürzungen: DA (USA, GB), Clark I (D)



(7.90)

Diphenylzyanarsin (Diphenylarsinzyanid)
Übliche Abkürzungen: DC (USA, GB), Clark II (D)

Das Diphenylchlorarsin kam 1917 im kombinierten Einsatz mit Phosgen und Diphosgen zum Einsatz. 1918 führte man das etwas wirksamere Diphenylzyanarsin ein. Beide Kampfstoffe wurden im zweiten Weltkrieg in verschiedenen Staaten bereitgestellt, vorwiegend orientierte man sich auf das Diphenylchlorarsin.

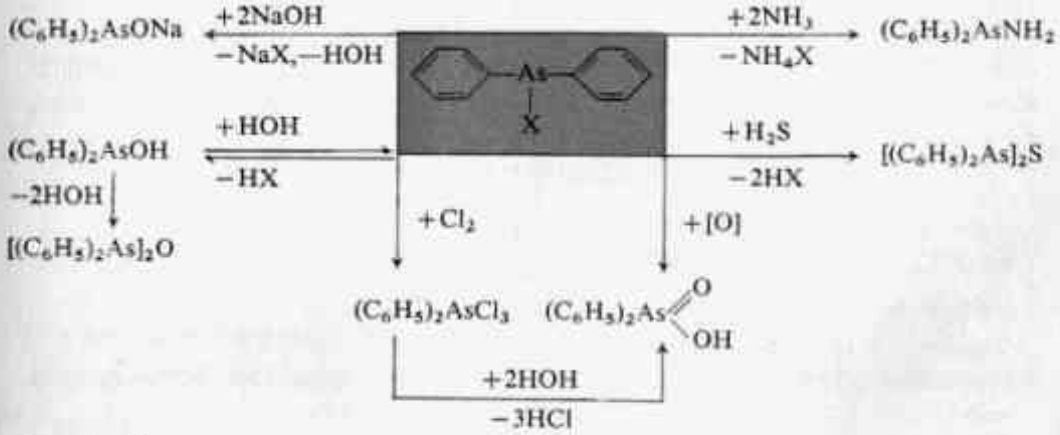


Bild 7.2 Übersicht über ausgewählte Reaktionen des Diphenylchlor- und Diphenylzyanarsins

Die Herstellung der Verbindungen geht auf La Coste und Michaelis (1880) zurück. Ihre industriellen Herstellungsverfahren sind aufwendiger als die Herstellung von Diphenylaminchlorarsin.

7.5.1.1. Physikalische Eigenschaften

Diphenylchlor- und Diphenylzyanarsin sind farblose Kristalle; die technischen Produkte sind grau bis dunkelbraun gefärbt. In taktischen Gemischen werden meist die dunkelbraunen, flüssigen Rohprodukte verwendet. Nach längerer Zeit verwandeln sich die Rohprodukte in eine zähe kristalline Masse.
Beide Verbindungen lassen sich nicht unzersetzt unter Normaldruck destillieren. Die Schmelztemperatur liegt für die Chlorverbindung bei 44 °C, für die Zyanverbindung bei 31 °C. Da die technischen Produkte Schmelzpunkte unter 30 °C haben, verflüssigen sie sich bei Sommertemperaturen in ihren Aufbewahrungsbehältnissen.
Zur Verwendung in pyrotechnischen Gemischen ist das Diphenylzyanarsin nicht geeignet, weil es einen zu niedrigen Schmelzpunkt hat und thermisch labil ist. Durch entsprechende Aufsaugmittel kann dieser Mangel beim Diphenylchlorarsin behoben werden. Keineswegs entspricht das mehr den Anforderungen, die an moderne Schwelgemische gestellt werden und schränkt damit die Anwendung dieses Kampfstoffs ein.
Der Dampfdruck für Diphenylchlorarsin kann in Torr nach

$$\lg p = 7{,}8930 - \frac{3288}{T}$$

berechnet werden. Der Dampfdruck und die Sättigungskonzentration des Zyanarsins sind niedriger als die des Chlorarsins. Die Flüchtigkeit beider Verbindungen liegt bei

Tabelle 7.8 Physikalische Angaben über Diphenylchlorarsin und Diphenylzyanarsin

		Diphenylchlorarsin	Diphenylzyanarsin
F	°C	44 (41)	31,5
Kp_{760}	°C	333 (Z)	346 (Z)
Kp_{10}	°C	180	191
p_s bei 20 °C	Torr	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
C_{max} bei 20 °C	$mg \cdot l^{-1}$	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,422	1,45
Löslichkeit in			
– Wasser	%	0,2%	0,2%
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich in Halogenalkanen, Benzol, Äthanol, Azeton, Benzin, Äther	
– KS		leicht löslich in Phosgen, Diphosgen, Chlorpikrin, Schwefelyperit, Alkyldichlorarsinen	

etwa 10^{-4} mg l^{-1}; die untere Reizgrenze bewegt sich in der gleichen Größenordnung. Beide Kampfstoffe sind in Wasser praktisch unlöslich, lösen sich aber gut in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln und in Kampfstoffen. Die faschistische deutsche Armee verfügte über eine Mischung von 35% Diphenylchlorarsin in 50% Phenyldichlorarsin mit 5% Triphenylarsin und 5% Arsen-(III)-chlorid («Arsinöl»), die zur Schmelzpunkterniedrigung von Schwefelyperit oder als Rohprodukt für Diphenylchlorarsin diente.

7.5.1.2. Chemische Eigenschaften

Diphenylchlor- und Diphenylzyanarsin verhalten sich chemisch analog. Die Chlorverbindung ist jedoch die stabilere. Beide Verbindungen sind thermisch unbeständig; oberhalb 230 °C färben sich die Diphenylchlorarsinkristalle gelblich. Bei einer 50minütigen Erwärmung dissoziieren bei 600 °C 22%, bei 750 °C 48%. Die Stabilität beider Verbindungen reicht aus, um ohne merklichen Zerfall verschossen werden zu können. Metalle werden von diesen Verbindungen nicht angegriffen. Sie sind lagerbeständig.

Hydrolyse

Durch Wasser werden Diphenylchlor- und Diphenylzyanarsin bei normaler Temperatur wenig hydrolysiert. Das sich bei der Hydrolyse bildende Diphenylarsinoxid ist selbst ein relativ starker Reizstoff, so daß die geringe Hydrolyse, die bei den Arsinaerosolen durch Luftfeuchtigkeit auftritt, unwesentlich ist und die Wirksamkeit derartiger Aerosole nicht vermindert. Die Hydrolyse verläuft anfänglich unter Bildung der unbeständigen arsenigen Säure.

$$(C_6H_5)_2AsCl + HOH \rightleftharpoons (C_6H_5)_2AsOH + HCl$$

$$2(C_6H_5)_2AsOH \rightarrow [(C_6H_5)_2As]_2O + 2HOH \qquad (7.91)$$

In alkoholischen Lösungen, durch Alkalihydroxidzusätze und in der Wärme wird sie gefördert. Die Reaktion ist für eine Entgiftung nicht geeignet. Das Diphenylarsinoxid ist stark giftig (F 93°).
Mit Natriumhydroxid bildet sich das Natrium-Diphenylarsenit.

$$(C_6H_5)_2AsX \xrightarrow[-\,NaX,\,-\,HOH]{+\,2NaOH} (C_6H_5)_2AsONa \qquad (7.92)$$

Weitere Substitutionsreaktionen

Wasserfreies Ammoniak bildet mit dem Chlorarsin in benzolischer Lösung das Diphenylarsinimid (F 53 °C),

$$(C_6H_5)_2AsCl \xrightarrow[-\,NH_4Cl]{+\,2NH_3} (C_6H_5)_2AsNH_2 \qquad (7.93)$$

eine Verbindung, die stark die Haut und die oberen Atemwege reizt. Sie ist unbeständig, an der Luft geht sie über zum Diphenylarsinoxid.
Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholischen Arsinlösungen entstehen nadelförmige Kristalle, der Diphenylarsinthioäther (F 67 °C).

$$2(C_6H_5)_2AsX \xrightarrow[-\,2HX]{+\,H_2S} [(C_6H_5)_2As]_2S \tag{7.94}$$

Die Reaktion ist auch in alkoholischen oder benzolischen Lösungen mit Natriumsulfid möglich.
Alkalijodide ergeben in azetonischen Lösungen Diphenylarsinjodid, gelbe Kristalle (F 41 °C).

$$(C_6H_5)_2AsCl \xrightarrow[-\,Cl^{\ominus}]{+\,J^{\ominus}} (C_6H_5)_2AsJ \tag{7.95}$$

Oxydationsreaktionen

Für eine eventuelle Entgiftung der Diphenylarsine eignet sich die Oxydation zur Diphenylarsonsäure; es sind nadelförmige Kristalle (F 175 °C), die nicht mehr reizerregend wirken.

$$(C_6H_5)_2AsX \xrightarrow[-\,HX]{+\,[O]\,+\,HOH} (C_6H_5)_2As\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ OH\end{matrix} \tag{7.96}$$

Als Oxydationsmittel eignen sich Salpetersäure, Wasserstoffperoxid, Bromwasser, Kaliumpermanganat, Chlorwasser, Hypochlorite, Chloramin und andere.
In wasserfreien Lösungen (z. B. Tetrachlormethan) erfolgt die Oxydation beim Chlorarsin durch Chlor zum Diphenyltrichlorarson (F 189 °C).

$$(C_6H_5)_2AsCl \xrightarrow{+\,Cl_2} (C_6H_5)_2AsCl_3 \tag{7.97}$$

Bei der Einwirkung von trockenen Hypochloriten ist die gleiche Reaktion zu erwarten. Das Diphenyltrichlorarson ist unbeständig und hydrolysiert leicht zur Diphenylarsonsäure.

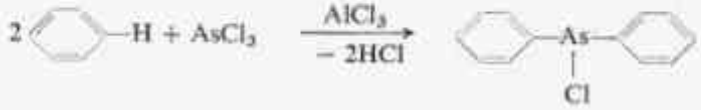
$$(C_6H_5)_2AsCl_3 \xrightarrow[-\,3HCl]{+\,2HOH} (C_6H_5)_2As\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ OH\end{matrix} \tag{7.98}$$

Analoge Verbindungen

Diphenylbromarsin	weiße Kristalle, F 54–56 °C, geringere Reizwirkung als Diphenylchlorarsin;
Diphenylfluorarsin	farblose Flüssigkeit, Kp_{13} 157,5 °C, gleiche Reizwirkung;
Diphenylchlorstibin	weiße Kristalle, F 68 °C, ähnliche Reizwirkung;
Diphenylzyanstibin	Kristalle, F 115 °C, ähnliche Reizwirkung.

7.5.1.3. Herstellung

Zur großtechnischen Herstellung bediente man sich der FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung von Arsen(III)-chlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.



(7.99)

Um die Arylierung von zwei Valenzen des Arsenatoms zu erreichen, erfolgt die Reaktion in der Wärme.

Ein anderes Verfahren (ISACESCU, GRUESCU) benutzt die Umsetzung von Arsen(III)-chlorid mit Phenylquecksilberchlorid.

$$2C_6H_5HgCl \xrightarrow[-\,2HgCl_2]{+\,AsCl_3} (C_6H_5)_2AsCl \qquad (7.100)$$

Das Quecksilber(II)-chlorid wird zum Quecksilber(II)-azetat aufgearbeitet. Dieses dient dann zur Herstellung von Phenylquecksilberazetat aus Benzol, aus dem man dann durch Umsetzung mit Natriumchlorid das arylierte Quecksilberchlorid erhält.

$$C_6H_6 + Hg(Ac)_2 \longrightarrow C_6H_5HgAc + HAc \qquad (7.101)$$

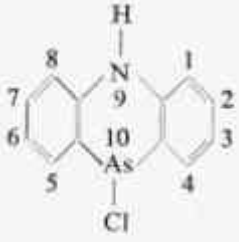
$$C_6H_5HgAc + NaCl \longrightarrow C_6H_5HgCl + NaAc \qquad (7.102)$$

Diphenylzyanarsin läßt sich aus Diphenylchlorarsin durch Einwirkung von Alkali- oder Schwermetallzyaniden in der Wärme, aber auch wirtschaftlicher durch Behandlung von Diphenylarsinoxid mit Zyanwasserstoffsäure herstellen.

$$(C_6H_5)_2AsCl \xrightarrow[-\,Cl^{\ominus}]{+\,CN^{\ominus}} (C_6H_5)_2AsCN \qquad (7.103)$$

$$[(C_6H_5)_2As]_2O \xrightarrow[-\,HOH]{+\,2HCN} 2(C_6H_5)_2AsCN \qquad (7.104)$$

7.5.2. Diphenylaminchlorarsin



(7.105)

Andere chemische Bezeichnungen:
Phenarsazinchlorid, 10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin
Übliche Abkürzungen: Adamsit, DM (USA); Azin (D)

Diphenylaminchlorarsin wurde von amerikanischer Seite während des ersten Weltkriegs als Kampfstoff vorgeschlagen, hergestellt und nach sehr unvollständigen Meldungen von der italienischen Armee eingesetzt. Adamsit (nach dem amerikanischen Militärchemiker ADAMS

benannt) ist einer der wirkungsvollsten und billigsten chemischen Kampfstoffe. Die ersten Phenarsazinderivate wurden schon 1913 in einer deutschen Patentschrift beschrieben. Die Phenarsazinabkömmlinge waren in der Zeit zwischen den Weltkriegen Gegenstand umfangreicher Untersuchungen (WIELAND, GIBSON, RASUWAJEW, CONTARDI und andere). Adamsit wurde während des zweiten Weltkriegs von allen kriegführenden Staaten in großen Mengen bereitgestellt. Es gehört heute noch zum Bestand der chemischen Bewaffnung der imperialistischen Armeen. Es wurde in den sechziger Jahren in Südvietnam von amerikanischen Truppen eingesetzt.

7.5.2.1. Physikalische Eigenschaften

Das reine Diphenylaminchlorarsin besteht aus geruchlosen, hellgelben, nadelförmigen Kristallen. Die Grünfärbung des technischen Produkts stammt von den in Nebenreaktionen entstehenden Farbstoffen. Diphenylaminchlorarsin kristallisiert in 3 Formen:

- als stabile rhombische Modifikation (F 195 °C);
- als metastabile monokline Form (F um 186 °C);
- als instabile trikline Modifikation (F um 183 °C).

Beim technischen Produkt beginnt bereits ein Teil bei 160 °C zu schmelzen, bei 193 bis 195 °C schmilzt die Hauptmenge.
Die Verbindung ist unter vermindertem Druck ohne Zersetzung sublimierbar. Die aus der Dampfdruckkurve berechnete Siedetemperatur beträgt 410 °C. Bei dieser Temperatur wird Adamsit durch längeres Erhitzen unter Normaldruck nur wenig zersetzt.

Tabelle 7.9 Physikalische Angaben über Diphenylaminchlorarsin

F	°C	195
Kp_{760}	°C	410
Kp_{10}	°C	120
p, bei 20 °C	Torr	$2 \cdot 10^{-13}$
C_{max} bei 20 °C	$mg \cdot l^{-1}$	$2 \cdot 10^{-5}$
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,648
Löslichkeit in		
– Wasser		praktisch unlöslich
– organischen Lösungsmitteln		wenig löslich, kalt in Benzol, Xylol, Toluol, Tetrachlormethan, Eisessig, Alkoholen löslich warm in Xylol, Toluol, Eisessig, Methansäure (violette Farbe)
– KS		praktisch unlöslich, löslich in warmem Yperit
– anorganischen Lösungsmitteln		löslich in konzentrierter Schwefelsäure (kirschrote Färbung), $AsCl_3$ (dunkelgrüne Farbe)

Dampfdruck und Flüchtigkeit sind so gering, daß eine Vergiftung der Atmosphäre durch Verdampfen ausgeschlossen ist und der Kampfstoff nur aerolisiert zur Anwendung kommen kann.
Die begrenzte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und in Kampfstoffen schließt die Verwendung in taktischen Gemischen aus. Die Anwendung erfolgt in pyrotechnischen Gemischen. Solche Gemische können neben Adamsit zugleich auch Chlorazetophenon oder CS enthalten. Im zweiten Weltkrieg gab es deutsche Artilleriegranaten, in denen Adamsit und Chlorazetophenon zusammen enthalten, aber getrennt eingeschmolzen waren.

7.5.2.2. Chemische Eigenschaften

Das Diphenylaminchlorarsin zeigt in seinem chemischen Verhalten eine große Ähnlichkeit mit dem Diphenylchlorarsin. Von diesem unterscheidet es sich in der Konstitution durch die zweifach gebundene ortho-ständige NH-Brücke. Auf Grund seiner Phenarsazinstruktur ist es eine äußerst stabile und reaktionsträge Verbindung.
Bei Erwärmung über 320 °C verändert sich die Farbe des Diphenylaminchlorarsins über grün nach dunkelbraun. Bei kurzzeitigen Erwärmungen sind die Zersetzungserscheinungen unbedeutend. Es ist detonationsbeständig.

Durch technisches Adamsit werden Eisen, Stahl und auch Messing und Bronze angegriffen. Andere Materialien, wie Plast, Holz und Schutzanstriche sind beständig. Zu autokatalytischen Zersetzungserscheinungen kommt es in den Anwendungsmitteln und in metallischen Transportbehältnissen nicht.

Hydrolyse

Bei normaler Temperatur und durch Erwärmung wird Diphenylaminchlorarsin durch Wasser kaum angegriffen. Die Hydrolyse ist so gering, daß sie keinen praktischen Wert besitzt. Adamsit, das jahrelang in Wasser gelegen oder meteorologischen Einflüssen ausgesetzt war, veränderte sich nicht und behielt alle Eigenschaften.
Die Hydrolyse wird durch Alkalilauge gefördert. Als Hydrolyseprodukt bildet sich das Diphenylaminarsinoxid (Phenarsazinoxid), eine reizerregende Substanz von nahezu gleicher Potenz wie das Adamsit.

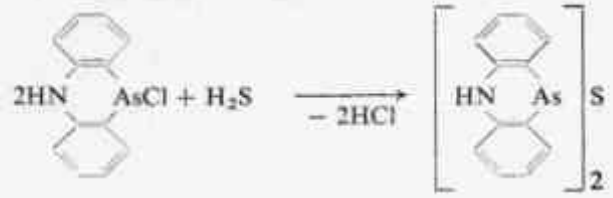
$$HN(C_6H_4)_2AsCl \xrightarrow[-\,2HCl]{+HOH} [HN(C_6H_4)_2As]_2O \qquad (7.106)$$

Durch Chlorwasserstoff wird das Oxid in das Diphenylaminchlorarsin umgesetzt.

Weitere Substitutionsreaktionen

Das Halogenatom läßt sich durch Reaktionen mit verschiedenen Reagenzien in geeigneten Medien substituieren.

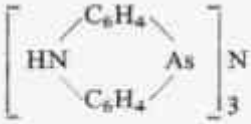
Mit Schwefelwasserstoff bilden sich die gelben Kristalle des Diphenylaminarsinthioäthers.



(7.107)

Durch Chlorwasserstoff läßt sich diese Verbindung wieder zum Diphenylaminchlorarsin umsetzen.

Mit Ammoniak reagiert Adamsit erst in einer siedenden Xylollösung, dabei entsteht das farblose Triphenarsazinamin (F 295 bis 300 °C).



(7.108)

Unter normalen Bedingungen kommt es auch zu keinen Reaktionen mit Aminen. Entsprechende Triphenarsazinchloride bilden sich in wasserfreien Aminen, wie in Pyridin, Dimethylaminobenzol oder Chinolin, unter Kochen. Mit Pyridin reagiert es zum Triphenarsazinchlorid.

(7.109)

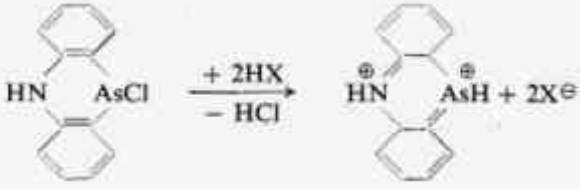
Es sind orangegelbe Kristalle (F 260 bis 263 °C), die durch Einwirkung von Wasser zum Diphenylaminarsinoxid (Phenarsazinoxid) zerfallen.

Eliminierungsreaktionen

Wird das Diphenylaminchlorarsin bei 100 bis 160 °C mit Chlor- oder Jodwasserstoff behandelt, so wird die Cl-As-Gruppe unter Bildung von Diphenylamin eliminiert.

(7.110)

Wird Diphenylaminchlorarsin in konzentrierter Schwefelsäure oder warmer Methansäure aufgelöst, so färben sich die Lösungen intensiv rot bzw. rotviolett. Diese Rotfärbung ist auf eine Protonierung des Arsen- und Stickstoffatoms zurückzuführen.

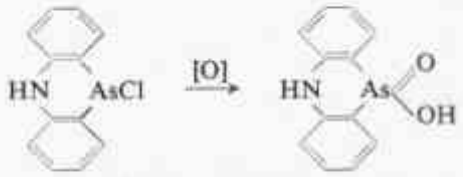


(7.111)

Durch Schütteln oder durch Abkühlung verschwindet die Rotfärbung der Methansäurelösung, tritt jedoch bei Erwärmung wieder auf. Nach RASUWAJEW wird in weiteren Reaktionsschritten das Arsenatom eliminiert. Arsen scheidet sich ab, und es bildet sich Diphenylamin.

Oxydationsreaktionen

Das Diphenylaminchlorarsin läßt sich schon mit schwachen Oxydationsmitteln in geeigneten Medien zur Diphenylaminarsonsäure (Phenarsazinsäure) oxydieren.



(7.112)

Es sind nadelförmige Kristalle, die oberhalb 300 °C schmelzen. Als Oxydationsmittel sind geeignet: Wasserstoffperoxid, alkalische Kaliumpermanganatlösungen, alkoholische Chloraminlösungen und andere. Je nach den Reaktionsbedingungen reagiert Salpetersäure oxydierend oder nitrierend mit Adamsit.

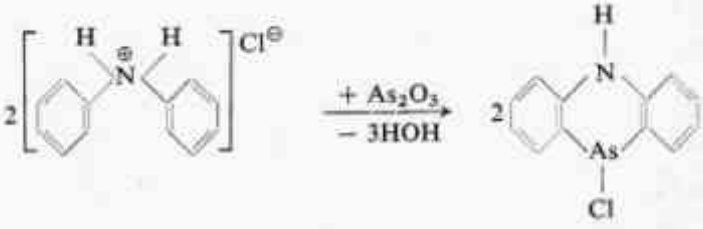
Durch vorsichtiges Behandeln von Diphenylaminchlorarsin mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bleibt das dreiwertige Arsenatom erhalten. Es erfolgt eine Nitrierung in ortho- und para-Stellung. Als Nebenprodukt bildet sich bei der Nitrierung das 3,6-Dinitrodiphenylaminochlorarsin. Diese Nitroderivate rufen heftige Reizwirkungen hervor. Bei gleichwertiger Oxydation bilden sich die entsprechenden o- und p-Nitroderivate, auch Dinitroderivate der Diphenylaminarsonsäure, eine Umsetzung, die analytisch genutzt wird.

7.5.2.3. Herstellung

Diphenylaminchlorarsin ist industriell durch Kondensation von Arsen(III)-chlorid (nach WIELAND) oder von Arsen(III)-oxid (nach CONTARDI) mit Diphenylamin nach

$$(C_6H_5)_2NH + AsCl_3 \rightarrow HN(C_6H_4)_2AsCl + 2HCl \qquad (7.113)$$

bzw.



(7.114)

darstellbar. Das Diphenylammoniumchlorid wird durch Erhitzen von Diphenylamin mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt.

7.5.3. Toxische Eigenschaften der Diarylhalogenarsine

Die angeführten Diarylhalogenarsine sind die stärksten reizerregenden Verbindungen in ihrer Gruppe. Sie wirken auf die oberen Atemorgane.

Die Vergiftungserscheinungen, die außer der Reizwirkung zu Atembeschwerden, Schädigungen der oberen Atemwege und der Lunge führen können, sind nur von begrenzter Dauer und hinterlassen keine ernsthaften Folgen. Die Reizerscheinungen treten nicht unmittelbar nach der Einatmung auf, sondern je nach Konzentration und Einwirkungszeit erst nach 5 bis 10 min.

Die Reizschwellenkonzentration bei diesen Verbindungen beträgt weniger als 1 $mg \cdot m^{-3}$.

In Tabelle 7.10 wurden einige toxische Daten für die Dichlorarsinverbindungen zum Vergleich mit aufgenommen.

Die Reizwirkung des Diphenylaminchlorarsins ist anhaltender als die des Diphenylchlor- oder Diphenylzyanarsins. Es wirkt in keiner Form hautreizend, während Diphenylchlorarsin und auch Diphenylzyanarsin als Aerosole auf der Hautoberfläche Rötungen und Schwellungen hervorrufen. Bei Berührung mit festen, besonders aber mit flüssigen technischen Produkten oder mit Lösungen entstehen Blasen. Nach FLURY und ZERNIK treten die ersten Anzeichen einer Hautschädigung durch Diphenylchlorarsin bei 0,05 mg je cm^2 Hautoberfläche auf, schmerzhaft sind 0,5 mg/cm^2.

Schädigungen der Atemwege treten bei Konzentrationen ab 2000 $mg \cdot m^{-3}$ auf. Derartig hohe Konzentrationen kann man nach FLURY kaum einen Atemzug lang ertragen.

Tabelle 7.10

Verbindung	untere Reizgrenze	Erträglichkeit	ICt_{50}	LCt_{50}
	$mg \cdot m^{-3}$	$mg \cdot min \cdot m^{-3}$	$mg \cdot min \cdot m^{-3}$	$mg \cdot min \cdot m^{-3}$
Diphenylamin-chlorarsin	0,1	0,4	10 ... 20	15000 (30000)[1])
Diphenylchlorarsin	0,1	1,0	15	15000
Diphenylzyanarsin	0,01	1,0 ... 0,5	25	10000
Methyldichlorarsin	2,0	25	–	5000
Äthyldichlorarsin	1,5	5 ... 10	–	4000
Phenyldichlorarsin	5,0	16	–	1300
Lewisit	0,8	–	–	1300

[1]) Für kurze Expositionszeiten.

In der Literatur wurden einige Fälle von Vergiftungen durch Aufnahme von arsenhaltigen Reizstoffen in den Magen-Darm-Kanal beschrieben. Diese entstanden nach Genuß oder nach Benutzung von vergiftetem Wasser (beim Zähneputzen). Magenbeschwerden und Erbrechen waren die Folge. Trotz relativ hoher Arsengehalte kam es nur in wenigen Fällen zu letalen Vergiftungen. Für Tiere betragen die LCt_{50}-Werte in $mg \cdot min \cdot m^{-3}$ beim Adamsit:

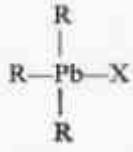
- Ratten 3700
- Mäuse 22400
- Meerschweinchen 7900

7.6. Weitere ausgewählte reizerregende Verbindungen

Es geht über den Rahmen des Lehrbuches hinaus, alle reizerregenden wie überhaupt alle toxischen Verbindungen zu behandeln. Nachfolgend werden deshalb nur solche angeführt, die im Rahmen militärchemischer Arbeiten untersucht und als potentielle Kampfstoffe in Aussicht gestellt wurden.

7.6.1. Bleitrialkylverbindungen

Die Untersuchungen über die die oberen Atemwege reizenden organischen Bleiverbindungen wurden zu Beginn des zweiten Weltkriegs in England von einer Forschergruppe der Universität Cambridge (B.C. Saunders, G.J. Stacey, R. Heap und anderen) mit dem Ziel aufgenommen, arsenorganische Kampfstoffe durch andere gleichwertige Verbindungen zu ersetzen, um damit der Arsenknappheit des Landes entgegenzuwirken.
Da die Dialkylbleiverbindungen wegen ihrer geringen Reizwirkung kaum als Kampfstoff in Betracht zu ziehen waren, konzentrierten sich die Arbeiten auf die Trialkylbleiverbindungen des Typs



(7.115)

in denen X anorganische und organische Azyle sein konnten. Es wurden mehrere Hundert Bleiorganoverbindungen dieses Typs hergestellt und auf ihre toxischen Eigenschaften geprüft.

7.6.1.1. Eigenschaften

Die Trialkylbleisalze sind kristalline Stoffe mit charakteristischen Schmelztemperaturen. Es sind zum Teil sehr stabile Verbindungen, die sich in Wasser nicht oder nur begrenzt lösen, je nach dem Charakter des Azyls nicht oder nur wenig hydrolysieren.
In der Tabelle 7.11 sind die wichtigsten Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle 7.11 Angaben über ausgewählte Trialkylbleiverbindungen (nach SAUNDERS u.a.)

X—Pb(R)$_3$	R = Äthyl		R = n-Propyl			R = n-Butyl	
	F in °C	Reizwirkung	F in °C	Reizwirkung		F in °C	Reizwirkung
X		1 : 10^7		1 : 10^7	1 : $2{,}5 \cdot 10^7$		1 : 10^7
Akrylat	120	2	123	2[1])	1		
Anthranilat	96	2	57 ... 58	3	2[1])		
Azetat	160	2	126 ... 128	3	2[1])	86	3
Benzolsulfonamid	132	3[1])	96	3			
Bromazetat	120	1	93 ... 94	2	–	...	1[1])
Bromid			76 ... 78	3	1[1])		
n-Butyrat			105 ... 106	3	2[1])		
Chlorazetat	147		109 ... 110	3	2[1])	60	1[1])
Chlorid		1	133 ... 134	2[1])	–	106,5 ... 108,5	3
2-Chlorpropionat	106	2	99 ... 100	3	–		2[1])
Jodazetat			88 ... 89	2	–	83	1[1])
Krotonat	136 ... 135	2	135	2[1])	–	119	2[1])
Methansulfonamid	97		67		3[1])		
Naphthalin-2-sulfonat	152		126 ... 127	2[1])			
Oxalat	55	2[2])					
Phthalimid	131						
Propionat	141	1	121 ... 122	2	–	79 ... 80	2[1])
o-Sulfoanilid	115,5	3					
o-Sulfobenzimid	135	3[3])	130	3[3])			

Thiozyanat	35	2						
o-Toluolsulfonat	189		86 ... 87	3	2			
p-Toluolsulfonat	170		82 ... 83	3	1[1])	81 ... 82	2	
o-Toluolsulfonamid	133							
p-Toluolsulfonamid	127	3[1])	100 ... 101	3[1])				
Trichlorazetat	141	1	139 ... 140	2	–	119	2	
i-Valeriat			110 ... 111	3	1[1])			
Xanthat			57,1	2	–		2[1])	
Zyanid	189	2		2[1])	–			

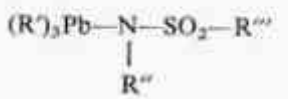
[1]) Expositionszeit 40 s. [2]) Bei 1 : 10^6. [3]) Unerträglich nach 90 s.

Die toxischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden von SAUNDERS und anderen an Menschen ermittelt, dabei setzte man die reizerregende Wirkung des Diäthylbleidichlorids gleich Null.

Die in der Tabelle angegebenen Zahlen 0 bis 3 geben den Grad der Reizwirkung wieder:

0 = keine oder nur schwache Reizwirkung;
1 = unangenehm, aber noch erträglich;
2 = sehr unangenehm, aber gerade noch erträglich;
3 = unerträglich.

Wie die Zusammenstellung zeigt, sind die wirkungsvollsten Verbindungen in der Gruppe der Trialkylbleisulfamide zu suchen



(7.116)

$R' = C_2H_5, n\text{—}C_3H_7$
$R'' = H, C_6H_5, p\text{—}C_6H_4Cl(Br)$
$R''' = CH_3, C_6H_5, o(p)\text{—}CH_3\text{—}C_6H_4, p\text{—}NH_2\text{—}C_6H_4$

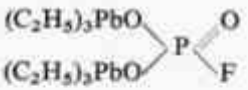
Diese Verbindungen verursachen bereits nach 40 s bei einer Konzentration von $1:10^7$ qualvolle, unerträgliche Reizungen des Nasen- und Rachenraums verbunden mit Brustbeklemmungen. Es sind äußerst stabile, gut kristallisierende Verbindungen.

In der Absicht, die toxische Wirkung der Fluorazetate mit der reizerregenden Wirkung der Triäthylbleisalze zu kombinieren, wurde das Triäthylbleifluorazetat aus Fluoressigsäure mit Bleitetraäthyl hergestellt.

(7.117)

Diese Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 180,5 °C. In ihrer Reizwirkung ist sie mit den meisten Trialkylbleisalzen vergleichbar. Bei einer Konzentration von $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ mg · l^{-1} ($1:10^7$) treten schon innerhalb der ersten Minuten starke Reizungen auf. Durch subkutane Injektionen an Mäusen (LD_{50} 15 mg/kg) entstanden die Symptome einer Fluorazetatvergiftung.

Die starke nervenschädigende Wirkung der Organophosphorverbindungen mit der Reizwirkung der Bleitrialkyle zu verbinden führte zur Darstellung des Bis-(triäthylblei)-fluorphosphats (F > 260 °C).



(7.118)

Die Substanz wirkt bei Konzentrationen von $1:10^8$ reizerregend, aber nicht pupillenverengend. Konzentrationen von $1:10^6$ sind absolut unerträglich.

Die Trialkylbleisalze sind Nasen- und Rachenreizstoffe. Sie beeinträchtigen die Atmung und rufen Brustbeklemmungen hervor. Sie könnten nur als Aerosole angewendet werden, da sie geringe Dampfdrücke und eine zur Vergiftung der Atmosphäre ungenügende Flüchtigkeit haben.

7.6.1.2. Herstellung

Alle Darstellungsverfahren zur Herstellung der Trialkylbleiverbindungen gehen vom entsprechenden Bleitetraalkyl aus. Im Prinzip lassen sie sich auf zwei Methoden zurückführen:
- auf die unmittelbare Umsetzung einer Säure mit dem Bleitetraalkyl:

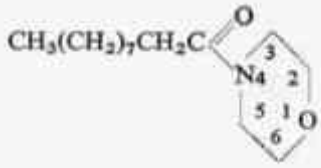
$$Pb(R)_4 + HX \rightarrow (R)_3PbX + RH \qquad (7.119)$$

Diese Methode hat Nachteile und zu geringe Ausbeuten.
- auf die Substitution von Chlor im Trialkylbleichlorid durch das Anion der Alkalisalze der entsprechenden Säure:

$$(R)_3PbCl + MeX \rightarrow (R)_3PbX + MeCl \qquad (7.120)$$

Geeigneter ist die Verwendung von Silbersalzen.

7.6.2. Pelargonsäuremorpholid



(7.121)

Andere chemische Bezeichnung:
n-Nonanoylmorpholid

Pelargonsäuremorpholid wurde 1962 als potentieller reizerregender Kampfstoff bekannt. Diese und analoge Verbindungen waren Gegenstand von Untersuchungen im Edgewood Arsenal der USA-Armee. Es ist chemisch, zum Teil auch in seiner reizerregenden Wirkung mit dem Kapsaizin (7.6.3.), dem Wirkstoff des Pfeffers, verwandt. Diese Verbindungen zählt man zu den sogenannten Algogenen, den schmerzerzeugenden Substanzen.

7.6.2.1. Eigenschaften

Pelargonsäuremorpholid ist eine farblose, in Wasser unlösliche Verbindung, löslich jedoch in polaren organischen Lösungsmitteln.

$Kp_{0,1}$	105 bis 104 °C
$Kp_{0,5}$	120 bis 130 °C
ϱ bei 25 °C	0,965 g · cm^{-3}

Es ist das Amid der Pelargonsäure, der n-Nonansäure, $CH_3—(CH_2)_7—COOH$.
Als Aerosol verursacht das Pelargonsäuremorpholid eine starke Reizwirkung auf die Augen und Atmungsorgane. Es ist in seiner Wirkung etwa 5mal stärker als Chloracetophenon und etwa ebenso stark wie Adamsit (s. Tab. 7.12). Die Symptome äußern sich bei Einatmung in einem brennenden Gefühl im Nasen- und Rachenraum, Nasen-

Tabelle 7.12 Geschätzte Konzentrationen in $mg \cdot m^{-3}$, die bei 50% der Versuchspersonen starke Reizerscheinungen auslösen (nach PUNTE u.a.)

	Expositionszeit in min		
	1	2	3
Pelargonsäuremorpholid	39	15	7
Adamsit	–	19	6
Chlorazetophenon	213	60	31

fluß, starkem Hustenreiz, gelegentlicher Übelkeit, starkem Tränen- und Speichelfluß, Schweißausbrüchen.

An frischer Luft klingen die Symptome relativ schneller ab als bei Vergiftungen durch Chlorazetophenon oder Adamsit.

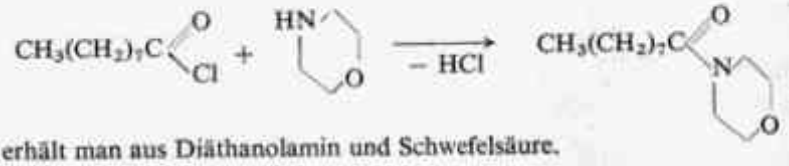
Von anderen Fettsäureamiden erwies sich das Pelargonsäuremorpholid neben dem Morpholid der Dekansäure beim Aufbringen auf die Zungenspitze als der stärkste Reizstoff. Es hat einen beißenden und brennenden Geschmack.

Die LCt_{50}-Werte vom Pelargonsäuremorpholid betragen für Tiere in $mg \cdot min \cdot m^{-3}$:

- Ratten 58000
- Mäuse 130000
- Meerschweinchen 19000

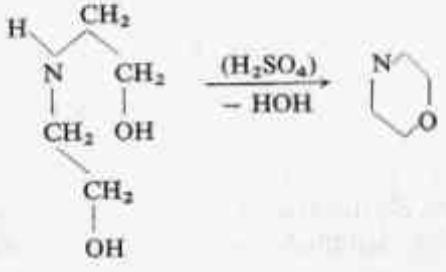
7.6.2.2. Herstellung

Pelargonsäuremorpholid kann durch Umsetzung von n-Nonanoylchlorid mit Morpholin (Tetrahydro-1,4-oxazin) dargestellt werden.



(7.122)

Morpholin erhält man aus Diäthanolamin und Schwefelsäure.



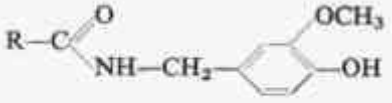
(7.123)

Das n-Nonanoylchlorid kann über die Malonestersynthese aus n-Heptylbromid und nachfolgender Umsetzung mit einem anorganischen Säurehalogenid hergestellt werden. Die Pelargonsäure und ihr Halogenid ist auf diesem Weg technisch leicht zugänglich.

7.6.3. Vanillylamide

Vanillylamide waren nach dem ersten Weltkrieg bis in die sechziger Jahre hinein wiederholt Gegenstand militärchemischer Untersuchungen. Nachdem 1919 die chemische Konstitution des Bestandteils des spanischen Pfeffers, das Kapsaizin, entdeckt und kurze Zeit später diese und analoge Verbindungen synthetisch dargestellt wurden, prüfte man diese Verbindungsgruppen auf ihre Kampfstoffeigenschaften. Anfang der dreißiger Jahre wurde das n-Heptoylvanillylamid als «Pfeffergas» als ein möglicher reizerregender Kampfstoff in den USA bekannt.
Mit dem Trend in kapitalistischen Staaten, die Zahl der potentiellen zeitweilig außer Gefecht setzenden Kampfstoffe zu erhöhen, nahm man die Arbeiten Anfang 1960 an diesen und analogen Verbindungen unter anderem im australischen militärchemischen Forschungszentrum wieder auf (Amos). Diese Verbindungen zählt man zu den Algogenen. Viele von ihnen lösen starke Schmerzen auf der Haut aus. Eingeatmet reizen sie die oberen Atemwege. Sie werden deshalb unter den reizerregenden Kampfstoffen mit behandelt.

Die interessierenden Verbindungen haben im Prinzip folgende Struktur:

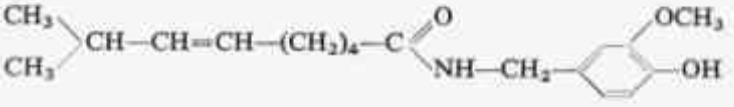


(7.124)

Chemisch sind es Vanillylamide gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren, deren R C_6-C_{10} ist.

7.6.3.1. Eigenschaften

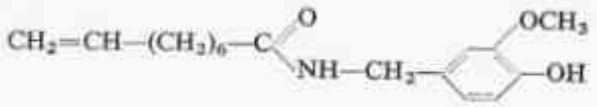
Die ursprüngliche Verbindung dieser Gruppe, das Kapsaizin, ist ein 7-Methylokten-(5)-karbonsäurevanillylamid.



(7.125)

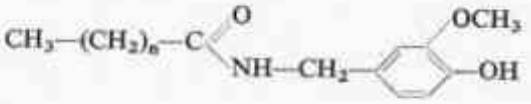
Es sind farblose, brennend schmeckende Kristalle (F 65 °C). Die Substanz ist in Wasser fast unlöslich. Sie löst sich in Alkohol, Äther und Chloroform. Das Kapsaizin reizt die oberen Atemwege und außerdem sehr stark die Hautoberfläche.

In die australischen Untersuchungen bezog man das bereits 1921 synthetisierte Okten-(7)-karbonsäurevanillylamid mit ein.



(7.126)

Es ist eine gelbe sirupöse Flüssigkeit, die stark nach Pfefferminz riecht, einen «vernichtenden» Pfefferminzgeschmack hat und hustenreizend wirkt.
Von den Vanillylamiden gesättigter Fettsäuren

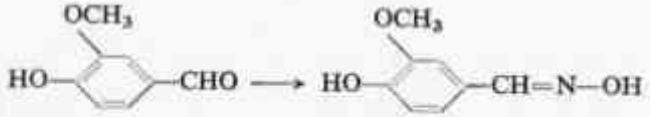


(7.127)

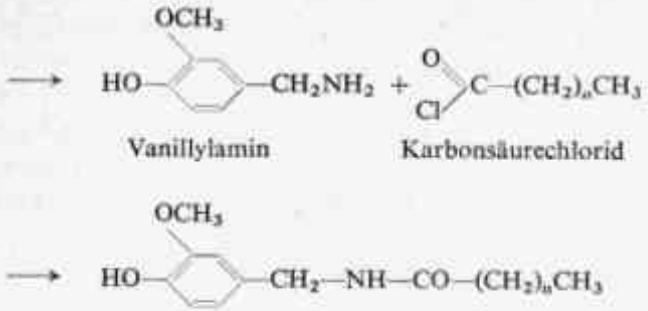
hat das Amid der Pelargonsäure (n = 7) die maximalste Reizwirkung.
Das «Pfeffergas» war das Hexankarbonsäurevanillylamid (n = 5).
Diese Amide sind roh dickflüssig, im reinen Zustand feste, kristalline Substanzen. Bei Erwärmung über 250 °C entstehen Dämpfe, die einen unerträglichen, äußerst starken Hustenreiz bewirken. Es kommt zu Erstickungsanfällen.
Die Vanillylamide haben keine Reizwirkung auf die Augen. Symptome, wie sie vom Adamsit und ähnlichen Verbindungen bekannt sind (Niesreiz, Brustbeklemmungen, Übelkeit, Kopfschmerzen), treten nicht auf. Charakteristisch ist ein scharfer, unerträglicher Reiz auf der Zunge und die starke hautreizende Wirkung bei Kontakt oder beim längeren Aufenthalt in höheren Konzentrationen.
Die Vanillylamide mit n = 5 bis 7 sollen als Reizstoff doppelt so wirksam sein wie Chlorazetophenon.
Ursprünglich sah man ihre Anwendung in Mischungen mit anderen reizerregenden Kampfstoffen wie Adamsit und Chlorazetophenon aus Thermogeneratoren bzw. gelöst in flüssigen reizerregenden Kampfstoffen wie Chlorpikrin und Bromessigsäureäthylester vor.

7.6.3.2. Herstellung

Die Verbindungen lassen sich einfach darstellen. Ihre Ausgangsprodukte sind technisch leicht zugänglich. Die Darstellung erfolgt durch Einleiten des entsprechenden Karbonsäurechlorids in eine wasserfreie Chloroformlösung von Vanillylamin.

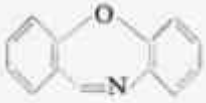


Vanillin Vanillinoxim



(7.128)

7.6.4. Dibenz(b, f)-1,4-oxazepin



(7.129)

Übliche Abkürzung: CR (GB)

Die reizerregenden Eigenschaften des Dibenzoxazepins sind seit seiner Herstellung 1962 durch HIGGINBOTTOM und SUSCHITSKY bekannt. Zu dieser Zeit wurden in den Laboratorien des Schweizer Chemiekonzerns GEIGY verschiedene Dibenzo(b,f)-azepine hergestellt und wegen ihrer Eigenschaft, das menschliche Gemüt zu beeinflussen, näher untersucht. Sie wirken bei Menschen antriebsfördernd und antidepressiv.

Anfang der siebziger Jahre wurde im britischen Chemical Defense Establishment in Porton Down eine Reihe neuer Substanzen als mögliche Polizeikampfstoffe mit dem Ziel geprüft, stärkere zeitweilig handlungsunfähigmachende Kampfstoffe mit den Wirkungseigenschaften des 2-Chlorbenzylidenmalondinitrils (CS) zu finden, die nicht die teratogenen Eigenschaften des CS besitzen.

Die britische Regierung billigte 1973 die Herstellung des als neuen Polizeikampfstoff ausgewählten Dibenz(b,f)-1,4-oxazepins. Im gleichen Jahr wurde dieser Kampfstoff unter dem Kode «CR» in die strukturmäßige chemische Bewaffnung der britischen Armee aufgenommen. Zuerst erfolgte die Ausrüstung der in Nordirland stationierten Truppen, die seit dieser Zeit mit diesem Kampfstoff operieren.

7.6.4.1. Eigenschaften

Das reine Dibenz(b,f)-1,4-oxazepin ist ein gelbes Pulver, das bei 72 °C schmilzt. Seine Löslichkeit in Wasser ist gering und beträgt 80 mg · l^{-1}. Leicht löslich ist es in Äthanol, in höheren Alkoholen und auch in Äther. Es läßt sich in Verbindung mit pyrotechnischen Gemischen oder in Lösungen einsetzen. CR wirkt wie das 2-Chlorbenzylidenmalondinitril stark augen-, nasen-, rachen- und hautreizend. Seine Reizwirkung ist stärker als die des CS. Die Schädigungen treten nach der Einatmung bzw. nach der Einwirkung der Substanz auf die Augen und nach dem Kontakt mit der Haut auf. Die letale Toxizität des CR ist sehr gering. Nach der Einatmung der

CR-Aerosole treten durch die Stimulation der sensorischen Nervenendungen der Schleimhautoberflächen des Atemtraktes starke Reizungen auf, die zu Husten, Niesen usw. führen.
An den Augen verursacht das CR starke Reizungen und Tränenfluß und führt zu einer zeitweiligen Erblindung. Nach HOLLAND erzeugt eine Dosis von 2 mg trockenem CR nach einer Einwirkungszeit von 10 min ein schwaches Erythem. Eine Dosis von 5 mg verursacht nach 5 min spürbare Hautreizungen; dabei bildet sich ebenfalls ein Erythem aus. Wird das Dibenzoxazepin mit einer Salzlösung angefeuchtet, treten diese Wirkungen schon nach Applikation einer Dosis von 0,5 mg auf. Um Hautreizungen der gleichen Intensität zu erhalten, sind dagegen 10 mg CS erforderlich.
Zu sehr heftigen Hautreizungen kommt es ab einer Dosis von 20 mg CR. Die Schmerzen auf der Haut sind unerträglich und mit dem Gefühl einer starken Verbrennung der Haut zu vergleichen. Im Vergleich zum 2-Chlorbenzylidenmalondinitril und zum Chlorazetophenon verblaßt das Erythem nach der Entfernung des CR sehr schnell und ist nach 15 bis 30 min verschwunden. Bis zu Dosen von 25 mg treten bei Kontakt mit der Haut keine Entzündungen oder andere Hautschädigungen auf, wie sie vom Chlorazetophenon bekannt sind.

7.7. Gefechtsanwendung reizerregender Kampfstoffe

Die mögliche Anwendung von reizerregenden Kampfstoffen beschränkt sich mehr auf feste Substanzen, zumal diese wirksamer und vielfältiger anwendbar sind. Starke Reizkampfstoffe führen in wenigen Minuten, mitunter in Sekunden zur Kampfunfähigkeit. Taktisch sind es kurzwirkende Kampfstoffe. Mit wenigen Ausnahmen (Brombenzylzyanid) sind sie nicht seßhaft.
Die meisten sind nicht oder wenig flüchtige Verbindungen (Adamsit, CS, Pelargonsäuremorpholid). Sie können nur aerolisiert eingesetzt werden. Im Prinzip trifft das für das etwas flüchtigere Chlorazetophenon auch zu. Ihre Verbreitung erfolgt durch Thermogeneratoren, meist unter Verwendung pyrotechnischer Gemische, aus denen die Kampfstoffe verdampft werden. Dazu nutzt man Handgranaten, Artilleriegeschosse und Luftabwurfmittel sowie Wurfgeschosse, Kleinstraketen und sogenannte Rauchtöpfe.
Sie können weiterhin durch Detonation aus Artilleriegranaten, Bomben größeren Kalibers, Luft-Boden-Raketen und anderem verteilt werden.
In Lösungen oder als trockenes Pulver lassen sie sich als Spray aus Spraytanks von Flugzeugen oder fest aus Dispersionsgeräten (Verteiler, Disperser) von Flugzeugen und auf dem Lande durch transportable Disperser einsetzen.
In Tabelle 7.13 werden einige Anwendungsmittel der USA-Streitkräfte für Chlorbenzylidenmalondinitril (CS), Chlorazetophenon (CN) und Adamsit (DM) zusammengefaßt, von denen die meisten in den sechziger Jahren im amerikanischen Vietnamkrieg zum Einsatz kamen.

Von den reizerregenden Kampfstoffen wird dem CS die größte Bedeutung zugesprochen, dennoch verfügen die USA-Streitkräfte und die Armeen anderer imperialistischer Staaten auch über andere Kampfstoffe dieser Art.

Im Gefecht werden die reizerregenden Kampfstoffe zur Erreichung taktischer Ziele eingesetzt, darüber hinaus zur Sicherung von Objekten, zur Gefangenenbefreiung beim Gegner, zu psychologischen Zwecken, dabei besonders zur Unterdrückung und Terrorisierung der Zivilbevölkerung, zur Niederhaltung des gefangenen gegnerischen Personalbestands und anderem.

Der Einsatz ist bei verschiedenen Angriffs- und Verteidigungshandlungen unabhängig von den meteorologischen Verhältnissen zur Unterstützung der Handlungen und der Feuerkraft konventioneller Mittel möglich. Effektiv sind solche Angriffe nur, wenn sie überraschend und massiert geführt werden, um zu erreichen, daß der Gegner nicht unvergiftet die Schutzmaske aufsetzt (die Wirkung verstärkt sich nach dem Aufsetzen der Schutzmaske vorübergehend; demoralisierende Wirkung!) oder durch die plötzliche Handlungsunfähigkeit nicht mehr in der Lage ist, diese überhaupt aufzusetzen. Nach amerikanischen Vorschriften ist ihre Anwendung gegen einen gefechtsbereiten Gegner sinnlos.

Die reizerregenden Kampfstoffe sollen nach diesen Vorschriften (TC 3-16) nicht eher als 5 min vor Eintreffen der eigenen Truppen an der Sturmausgangslinie eingesetzt werden. Ihr Einsatz kann erfolgen (Varianten) zum Kanalisieren des Gegners, besonders in Orts- und Häuserkämpfen, gegen befestigte Stellungen, um den Gegner durch die überraschende Anwendung zu Schutzmaßnahmen zu zwingen, seine Aufmerksamkeit abzulenken und ihn an der Erfüllung seiner Gefechtsaufgaben zu hindern; bei Luftlandeoperationen gegen vermutete oder aufgeklärte Gegner, um den Nachteil der Behinderung beim Gegner durch die Schutzmaßnahmen zu nutzen; bei der gewaltsamen Aufklärung zur Einbringung von Gefangenen, zum Erbeuten von Dokumenten, um überhaupt die Handlungen zu erleichtern; bei Kommandounternehmen; zur Befreiung von Gefangenen; zur Niederhaltung von Widerstandsnestern.

Der Einsatz reizerregender Kampfstoffe im Hinterland gegen die Zivilbevölkerung führt bei ungenügender Aufklärung derselben unweigerlich zur Panik und Demoralisierung.

Die Armeen benutzen reizerregende Kampfstoffe für Übungszwecke sowohl in Lösungen als auch in pyrotechnischen Gemischen.

Die Anwendungsmittel der USA-Streitkräfte, die reizerregende Kampfstoffe enthalten, sind mit einem roten Ring gekennzeichnet und mit «RIOT» oder «TAC» zur Aufruhrbekämpfung bzw. für den taktischen Einsatz und der entsprechenden Kode für den Kampfstoff beschriftet, z. B.:

- CS TAC = CS für taktischen Einsatz (z. B. Artilleriegranaten, Raketen, Bomben);
- CS RIOT = CS in Anwendungsmitteln für den Einzelkämpfer, auch als Polizeikampfmittel verwendbar.

Tabelle 7.13 Anwendungsmittel der USA-Streitkräfte für CS, CN, DM (Stand 1972)

	Kampfstoff		Verteilung		eingeführt	Bemerkungen
	Art	Menge in kg	Methode	Rate $g\,s^{-1}$		
1	2	3	4	5	6	7
Mittel der Landstreitkräfte						
Handgranaten						
M6A1	CN-DM	0,11	P	6	2. WK	(etwa 70 g DM)
M7A1/M7A2	CN/CS	0,17	P	6	2. WK	
M7A3	CS	0,12	P	6	etwa 1960	
M25A2	CS-1/DM	0,05	D	sofort	Anfang 1960	Baseball-Handgranate
XM47	CS-1	0,05	D	sofort	1972	
XM54	CS	0,12	P	6	1968	auch für Verteiler XM27
XM58	CS	0,02	P	1,5	1969	Taschenhandgranate
Kleingeschosse						
40 mm, XM627	CS	–	–	–		in Entwicklung 1972
40 mm, XM674	CS	0,05	P	2	1967	«Handy Andy» Werfer/Pistole
40 mm, XM675	CS	–	–	–	1968	
40 mm, XM651E3	CS	0,03	P	1	1968	Werfer
Verteiler (Disperser)						
transp., M3	CN	9	Dt		nach 2. WK	modif. Flammenwerfer M2A1
	CS-1	4		180		
XM23	CS-Lösung	–	Sp		–	in Entwicklung 1969
Hand, XM32	CS-Lösung	0,05 l	Sp		1971	ähnlich «MACE»
Hand, XM30	CS-Lösung	1,5 l	Sp		1971	ähnlich «MACE»
Hand, XM33	CS-Lösung	–	Dt		1972	
transp., M106	CS-1	3,2 je Trichter			1965	«Mity Mite» Kompressor

auf Kufen, M2	CS-1	5	–	40	nach 2. WK	
Rauchtopf	CS-1	–	P	–		Luft- und Bodenverteilung
Mörser- und Artilleriemunition						
Geschoß, 4,2 inch, XM630	CS	0,9	P	4	1968	4 Kanister
Geschoß, 105 mm, XM629	CS	0,75	P	3	1968	3 Kanister
Projektil, 155 mm, XM631	CS	2,2	P	5	–	5 Kanister
Projektil, 155 mm, XM693	CS	–	–	–	–	1970 in Entwicklung «Cry Pie»
Rakete, 66 mm, XM96	CS-2	–	–	–	–	1970 in Entwicklung für transportable Werfer
Kleinraketenwerfer E8, tragbar (16 Rohre, mit je 4 Geschossen)						
Patrone, 35 mm, E23	CS	1,2	P	1,5	1967	64 Geschosse
Mittel der Luftstreitkräfte						
Verteiler (Disperser)						
M4	CS-1 o. CS-2 o. CN-1	22 je Trichter 49 je Trichter		1100	1968 nach 2. WK	auch verwendbar auf Kfz
M5	CS-1 o. CS-2 o. CN-1	18 je Trichter 40 je Trichter		900	Mitte 1950	auch verwendbar auf Kfz
Freifallende Bomben						
500-lb	CS	–	–	–	–	–
750-lb BLU-52/B	CS-2	123	D	sofort	1968	verwendet auch als BLU-1 für Napalm
1000-lb	CS	–	–	–	–	–
Luft-Boden-Raketen						
LSFFAR, 2,75 inch, XM80	CS	–	–	–	–	1970 entwickelt
LSFFAR, 2,75 inch, (Submunition XM99)	CS	–	–	–	–	1970 entwickelt (Gefechtskopf)

Tabelle 7.13 (Fortsetzung)

	Kampfstoff		Verteilung		eingeführt	Bemerkungen
	Art	Menge in kg	Methode	Rate $g\,s^{-1}$		
1	2	3	4	5	6	7
Bündelsysteme						
Kanisterbündel						
50-lb, E158R2	CS	5	P	(1)	1967	264 XM16 Kanister
50-lb, XM15	CS	5	P	(1)	1969	264 XM16 Kanister
130-lb, E159	CS	10	P	(1)	1967	2 E158R2 Bündel
130-lb, XM105	CS	10	P	(1)	1969	2 XM15 Bündel
Kanister-Verteilersysteme						
XM27	CS	8,25	P	–	1968	
CBI-19/A	CS	–	–	–	–	
CBU-30/A	CS	25	P	1	1968	
Verteiler für Säcke						
XM28	CS-2	326 (500)		sofort		2090 Papiersäcke
Verteiler für Fässer						
XM925	CS-1	36	55-gal	CS-Behälter		
Submunition (Luft, Boden)						
Kanister, XM16 (E49)	CS	0,02	P	1	1967	für E158, XM15, E159, XM165 u.a.
Patrone, 35 mm, E23	CS	0,02	P	1,5	1967	für E8 Werfer
Kanister, BLU-39/B23	CS	–	P		1968	für CBU-19/A

P – Pyrotechnische Gemische; D – Detonation; Dt – Dispersion der trockenen Substanz; Sp – Spray

7.8. Schutz gegen reizerregende Kampfstoffe und Entgiftung

Gegen reizerregende Kampfstoffe schützt die Schutzmaske. Bei einem längeren Aufenthalt in der vergifteten Atmosphäre oder bei Aufenthalt in extrem hohen Konzentrationen wird das Anlegen der gesamten persönlichen Schutzausrüstung erforderlich. Es muß beachtet werden, daß verschiedene reizerregende Kampfstoffe sehr stark hautreizend wirken und damit die Handlungsunfähigkeit noch mehr beeinträchtigen würden. Wird die Schutzmaske erst nach der Einwirkung der Kampfstoffe aufgesetzt, so sollten die psychologischen Effekte nicht unterschätzt werden. Der Geschädigte muß sich von der Annahme freimachen, «noch vergiftet zu sein», obwohl bei CS und Adamsit die Wirkung unter der Schutzmaske unter Umständen vorübergehend sehr unerträglich erscheint, indem es zum Tränenfluß, Hustenreiz, Niesen usw. kommt.
Die sich in der Atmosphäre befindenden Partikel von reizerregenden Kampfstoffen werden von den Schwebstoffschichten der Atemschutzfilter zurückgehalten.
Im allgemeinen ist eine Entgiftung von Oberflächen, z. B. von Kampftechnik usw., die mit reizerregenden Kampfstoffen vergiftet sind, überflüssig. Müssen sie entfernt werden, so genügt ein Abwischen der Oberflächen. In ungünstigen Fällen verwendet man organische Lösungsmittel, bei Augenreizstoffen Natriumsulfidlösungen, im allgemeinen auch Oxydationsmittel oder nichtwäßrige Entgiftungsmittelsysteme.
Bekleidung und Ausrüstungsgegenstände lassen sich durch Lüften, Ausklopfen und Abbürsten entgiften. Ist der Vergiftungsgrad hoch, mit Seifenwasser nachwaschen bzw. mit Warmluft behandeln. Die persönlichen Waffen, Geräte und andere Gegenstände mit einem Lappen, der eventuell mit einem Lösungsmittel getränkt ist, abwischen.
Mit reizerregenden Kampfstoffen vergiftetes Wasser läßt sich bedenkenlos für technische Zwecke verwenden. Dabei ist das Tragen der Schutzhandschuhe wegen der hautschädigenden Wirkung einiger dieser Verbindungen notwendig.
Mit arsen- und bleiorganischen Verbindungen vergiftetes Wasser ist grundsätzlich ungenießbar. Mit herkömmlichen Mitteln läßt es sich nicht reinigen. Ist das Wasser mit anderen reizerregenden Kampfstoffen vergiftet, so darf es für Genußzwecke nur nach entsprechender Beurteilung und Freigabe bedingt benutzt werden.
In nichtfetthaltige Lebensmittel dringen reizerregende Kampfstoffe, ausgenommen die flüssigen, nicht ein. Durch Entfernen der oberen Schichten (10 bis 20 mm) sind sie genießbar. Fetthaltige Lebensmittel dürfen erst nach eingehender Beurteilung und Freigabe verzehrt werden.

Kontrollfragen

1. Weshalb besitzen die Halogenalkane Dichloräthan, Tetrachlormethan und Chloroform keine augenreizende Wirkung?
2. Warum haben die halogenierten alipathischen Ketone keine militärische Bedeutung mehr?

3. Welche Beziehungen bestehen zwischen der reizerregenden Wirksamkeit und der chemischen Konstitution?
4. Welche Symptomatik rufen Kampfstoffe mit überwiegend augenreizender Wirkung hervor?
5. Welche Symptomatik rufen Kampfstoffe mit überwiegender Reizwirkung auf die oberen Atemwege hervor?
6. Welche Schädigungen treten bei Einwirkungen von CS-Aerosolen auf den menschlichen Organismus ein?
7. Welche Struktur-Wirkungsbeziehungen bestehen bei militärisch interessierenden arsenorganischen Verbindungen?
8. Welche Struktur-Wirkungsbeziehungen bestehen bei bleiorganischen Verbindungen?
9. Wo ordnen Sie von taktischen Gesichtspunkten her die reizerregenden Kampfstoffe ein?
10. Welche taktische Bedeutung haben nach amerikanischen Auffassungen reizerregende Kampfstoffe?
11. Welche Möglichkeiten der Anwendung gibt es für Chlorazetophenon auf Grund seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften?
12. Weshalb wird die Atmosphäre durch Chlorazetophenondämpfe, nicht aber durch die Dämpfe des Diphenylaminchlorarsins vergiftet?
13. Welche Ausgangsprodukte verwendet man zur Herstellung von Chlorazetophenon?
14. Welches Produkt bildet sich bei Oximierung von Chlorazetophenon, und welche Eigenschaften besitzt diese Verbindung?
15. Wie verhalten sich Chlorazetophenon, CS und Adamsit in Wasser?
16. Weshalb kann das Diphenylaminchlorarsin auch als Phenarsazinchlorid bezeichnet werden?
17. Wie unterscheidet sich CS-1 vom CS-2?
18. Wie reagiert CS mit Hypochloriten?
19. Welche toxischen Eigenschaften besitzt das Trichlornitromethan?
20. Wie unterscheiden sich physikalisch-chemisch das o-Chlorbenzylidenmalondinitril und das Trichlornitromethan?
21. Welche Verbindungen bilden sich bei der Reduktion von Trichlornitromethan mit Wasserstoff?
22. Wie verläuft die Reduktion von Trichlornitromethan mit Natriumsulfid?
23. Welche chemischen Eigenschaften besitzt das Diphenylaminchlorarsin?
24. Wie verläuft die Reaktion der Diphenylchlorarsine mit Oxydationsmitteln?
25. Bestehen grundsätzliche konstitutionelle Unterschiede zwischen dem Pelargonsäuremorpholid und den reizerregenden Vanillylamiden?
26. Welche toxischen Eigenschaften haben die Vanillylamide und das Pelargonsäuremorpholid?
27. Lassen sich Analogien in den chemischen Konstitutionen und Eigenschaften von Chlorazetophenon, o-Chlorbenzylidenmalondinitril, Brombenzylzyanid, Trichlornitromethan und Diphenylaminchlorarsin feststellen?
28. Wie ist die amerikanische Munition, die mit reizerregenden Kampfstoffen gefüllt ist, gekennzeichnet?

Literaturhinweise

BALLANTYNE, B., F.W., BESWICK, und D.PRICE-THOMAS: Presentation and management oft individuals contaminated with solutions of dibenzoxazepine, in Md. Sci. Law *13* (1973), S.265–268.

BALLANTYNE, B., und S.CALLAWAY: Inhalation toxicology and pathology of animals exposed to the riot control agent CS, in Med. Sci. Law *12* (1972), S.43–65.

BESWICK, F.W., P., HOLLAND und K.H.KEMP: Clinical effects of exposures to the riot control agent CS and the development of tolerance, in Brit. J. Ind. Med. *29* (1972), S.298.

CORSON, B.B., und R.W.STOUGHTON: Reactions of Alpha Beta – unsaturated Dinitriles, in J. Amer. Chem. Soc. *50* (1928), S.2825.

HIGGINBOTTOM, R., und H.SUSCHITZKY: Synthesis of heterocyclic compounds. Part II. Cyclisation of o-nitrophenyl oxygen ethers, in J. Chem. Soc. (1962), S.2367–2370.

HOLLAND, P., und R.G.WHITE: The cutaneous reactions produced by o-chlorobenzylidenemalonitrile and ω-chloracetophenone when applied directly to the skin of human subjects, in Brit. J. Derm. *86* (1972), S.150.

HOLLAND, P.: The cutaneous reactions produced by dibenzoxazepine (CR), in Brit. J. Derm. *90* (1974), S.657–659.

JONES, G.R.N.: CS and its chemical relatives, in Nature (London) *235* (1972), 5336, S.257–261 (138 Lit.-Angaben).

PATTLE, R.E., C.SCHOCK u.a.: Lung surfactant and organelles after an exposure to dibenzoxazepine (CR), in Brit. J. Exp. Pathology *55* (1974), 3, S.213–220.

PUNTE, C.L., u.a.: Toxicologic studies on o-chlorobenzylidene malondinitrile, in Toxicol. Appl. Pharmac. *4* (1962), S.656–662.

PUNTE, C.L., u.a.: Controlled human exposures to o-chlorobenzylidenemalonitril, in Arch. Envir. Health *6* (1963), S.366–374.

SWART, H.: Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Reizkampfstoffe, in Zschr. Mil. Med. *7* (1966) 6, S.375–377 (13 Lit.-Angaben).

Vietnamese Studies Nr.29: Chemical Warfare, Hanoi 1971.

Dep. of the Army: Employment of Riot Control Agents, Flame, Smoke, Antiplant Agents, and Personnel Detectors, in Counterguerilla operations, TC 3–16, Washington 1969.

8. Psychotoxische Kampfstoffe

8.1.	Chemische Konstitution und Wirkung	203
8.2.	Phenylglykolate und Benzilate	207
8.2.1.	Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkungsweise	208
8.2.2.	Physikalische und chemische Eigenschaften	212
8.2.3.	Herstellung	213
8.2.4.	Toxische Eigenschaften	213
8.2.5.	3-Chinuklidylbenzilat	214
8.3.	Lysergsäurederivate	215
8.3.1.	Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkungen	216
8.3.2.	(+)-Lysergsäurediäthylamid	220
8.3.2.1.	Physikalische und chemische Eigenschaften	220
8.3.2.2.	Herstellung	223
8.3.2.3.	Toxische Eigenschaften	223
8.4.	Tryptaminderivate	225
8.4.1.	Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkung	226
8.4.2.	N,N-Dimethyltryptamin	228
8.4.3.	Bufotenin	229
8.4.4.	Psilozin und Psilozybin	229
8.5.	Phenylalkylamin	231
8.5.1.	Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkung	232
8.5.2.	Meskalin	234
8.5.3.	2,5-Dimethoxy-4-methylamphetamin	235
8.6.	Kannibinolderivate	236
8.7.	Gefechtsanwendung psychotoxischer Kampfstoffe	238
8.8.	Schutz gegen psychotoxische Kampfstoffe und Entgiftung	240
	Kontrollfragen	241
	Literaturhinweise	242

8. Psychotoxische Kampfstoffe

Psychotoxische Kampfstoffe sind für militärische Zwecke ausgewählte synthetische oder natürliche Verbindungen, die bei Menschen psychische Anomalien (Modellpsychosen) oder auch zentralnervöse Störungen hervorrufen. Sie führen zur zeitweiligen Außergefechtsetzung und zur Handlungsunfähigkeit.

Die psychotoxischen Kampfstoffe zählen pharmakologisch-toxikologisch zu den Psychotoxika (gleich psychoaktive Substanzen). Die Wirkungen treten bei Menschen schon durch Milligramm- und Mikrogrammdosen auf.
Die Vergiftungsbilder sind sehr individuell. Es sind Verbindungen bekannt, die irreversible zentralnervöse Störungen auslösen. Solche Verbindungen dürften militärisch nicht interessieren. Ihre Anwendung widerspräche dem eigentlichen Ziel des militärischen Einsatzes psychotoxischer Kampfstoffe.

Nach amerikanischen Auffassungen eignen sich die psychotoxischen Kampfstoffe und andere psychoaktive Verbindungen zum Einsatz bei begrenzten Auseinandersetzungen, bei denen die militärischen Operationen in ihrem Umfang, in ihrer Räumlichkeit oder in ihrer Wirkung begrenzt sind. Tödliche Gefechtskonzentrationen können mit diesen Kampfstoffen kaum geschaffen werden. Das ist auch nicht das taktische Ziel ihrer Anwendung. Deshalb mißt man ihrer Anwendung auf eigenem Territorium und auf dem befreundeter Länder mit Rücksicht auf die im Einsatzgebiet lebende Bevölkerung Bedeutung bei. Große Bedeutung haben die psychoaktiven Verbindungen als Sabotagegifte. Mit relativ kleinen Mengen können durch eine Vergiftung von Wasser, von Nahrungs- und Genußmitteln größere Bevölkerungskreise, ausgesuchte Personengruppen, Arbeitende bestimmter Industrie- und Wirtschaftszweige und andere zeitweilig handlungsunfähig gemacht werden. Die Folgen dieser Vergiftungen sollen Produktionsstörungen, Unsicherheit, Angst, Panik und Desorganisation sein.

Von anderen chemischen Kampfstoffen unterscheiden sich die psychotoxischen in ihrer Effektivität. Die außergefechtsetzenden Konzentrationen liegen in den Größenordnungen der töd-

lich wirkenden nervenschädigenden phosphororganischen Kampfstoffe. Bei diesen führt eine zweifach geringere Menge als die tödliche Konzentration zur Gefechtsunfähigkeit. Bei den psychotoxischen Kampfstoffen beträgt die wahrscheinliche außergefechtsetzende Konzentration mitunter nur 1/1000 der tödlichen.

Die Zahl der möglichen psychotoxischen Kampfstoffe unter den psychoaktiven Verbindungen ist groß, dennoch werden gegenwärtig nur wenige Verbindungen in Betracht gezogen und diskutiert. In den amerikanischen militärischen Forschungsstellen wählte man in den fünfziger Jahren von Zehntausenden psychoaktiven Verbindungen eine unter der Kodebezeichnung «BZ» als Kampfstoff aus. Prinzipiell bereitet die großtechnische Herstellung solcher militärisch interessierender Substanzen im Tonnenmaßstab gewisse Schwierigkeiten. Nicht umsonst gaben die USA jahrelang große Summen zur Ausarbeitung und Erprobung von Herstellungsverfahren für bestimmte psychoaktive Verbindungen aus. 1970 beliefen sich die Herstellungskosten für 1 kg BZ auf 44 Dollar, für den tödlich wirkenden phosphororganischen Kampfstoff Sarin betrugen sie nur 4 Dollar je Kilogramm.

Die in vielen kapitalistischen Ländern betriebene Forschung über Psychotoxika dient nicht nur der Aufklärung psychischer und anderer zentralnervöser Prozesse bei Menschen oder der Anwendung dieser Substanzen für medizinische Zwecke, sondern auch militärischen Interessen, die auf eine vollständige Beeinflussung und Kontrolle des menschlichen Bewußtseins hinzielen.

Die Armeen der NATO-Staaten teilen die psychotoxischen Kampfstoffe ein in

- psychotomimetische Kampfstoffe und
- psychotrope Kampfstoffe.

Psychotomimetische Kampfstoffe führen bei normalen Menschen zu zeitlich begrenzten Störungen im psychischen Verhalten durch die Erzeugung psychopathologischer Bilder.

Psychotrope Kampfstoffe führen bei Menschen zur physischen Handlungsunfähigkeit. Man zählt sie zu den Dysregulatoren (HELM, BOUSSELJOT), also zu solchen Substanzen, die durch die Beeinträchtigung der Psyche oder des Zentralnervensystems objektiv nachweisbare zentrale Störungen oder aber auch nur subjektiv erlebbare Veränderungen herbeiführen. Psychotrope Kampfstoffe wirken teilweise spezifisch, indem sie den Blutdruck verändern, zur zeitweiligen Blindheit oder zu einfarbigem Sehen führen. Durch sie kann es zu Gleichgewichtsstörungen, Erbrechen und anderen Erscheinungen kommen.

Es ist unzweckmäßig, die psychotoxischen Kampfstoffe absolut in diese Gruppen zu trennen; denn psychotomimetische Kampfstoffe bzw. allgemein auch Verbindungen wirken oft ebenfalls dysregulativ. Die in den folgenden Abschnitten aufgeführten Verbindungen und Verbindungsgruppen sind eine Auswahl der psychoaktivsten. Es sind teilweise sehr kompliziert aufgebaute Verbindungen. Chemisch sind es

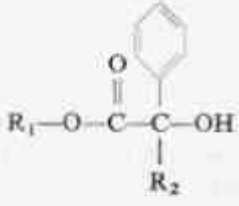
- Phenylglykolsäure- oder Benzilsäureester heterozyklischer Iminoalkohole,
- Lysergsäurederivate,

- Tryptaminderivate,
- Phenylalkylamine und
- Kannibinolderivate.

8.1. Chemische Konstitution und Wirkung

Die psychoaktiven Verbindungen haben ein breites Wirkungsspektrum. Ihre Wirkung auf Menschen ist unterschiedlich. Die psychotomimetischen Substanzen rufen im Denken, im Wahrnehmungsvermögen, in der Stimmung, überhaupt im Gesamtverhalten der Vergifteten psychische Änderungen hervor. Es kommt zu Störungen des autonomen Nervensystems. Das äußert sich unter anderem in Bewußtseinstrübung oder in psychischen Fehlleistungen. Mit Ausnahme bei chronischen Vergiftungen, wie etwa bei LSD-Süchtigen, kommt es zu keinen bleibenden Schädigungen im Organismus. Trotz der mannigfaltigen psychischen Veränderungen tritt bei den meisten psychotomimetischen Verbindungen die halluzinogene Wirkung (gleich Halluzinogene) in den Vordergrund.

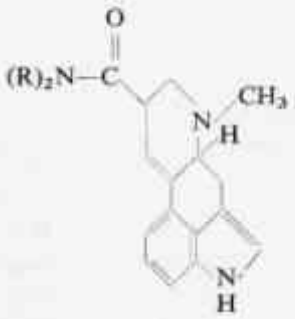
Die Halluzinogene führen zu überstarken Erregungen bestimmter Hirnrindenzellen. Diese äußern sich in optischen und akustischen Halluzinationen. Der Vergiftete «erfaßt» nicht existierende Dinge und Gegenstände. Die natürlichen Empfindungen sind durch die psychischen Störungen gedämpft. Die Widerspiegelung der natürlichen Umwelt erfolgt in völlig anderer Form. Das Bewußtsein ist eingeschränkt. Die entstandenen Vorstellungen über Nichtvorhandenes oder das verzerrte Erleben der Umgebung beeinträchtigen das angeeignete Wahrnehmungsgefüge. Der Sinn für das Konkrete geht verloren. Die Halluzinationen bestimmen das Gesamtverhalten. Die psychischen Änderungen tragen teilweise schizophrenen Charakter. In den einzelnen Vergiftungsphasen kommt es zu Überreizungen, Desorientierungen, Gedächtnisstörungen, Fehlleistungen, Angst, Stumpfsinnigkeit und anderem. Diese Erscheinungen sind nicht für alle psychoaktiven Verbindungen typisch, jedoch müssen sie beim Einsatz psychochemischer Kampfstoffe erwartet werden.
Die militärisch interessierenden und diskutierten Verbindungen unterscheiden sich strukturell. Die Phenylglykolsäureester (Phenylglykolate) haben die Grundstruktur



(8.1)

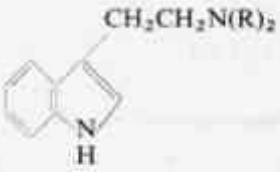
in der R_1 ein heterozyklischer N-substituierter Iminoalkohol und R_2 ein Alkyl oder Aryl ist.

Das sehr stark psychoaktiv wirkende LSD, das Lysergsäurediäthylamid, entstammt der Gruppe der Lysergsäureamidderivate.



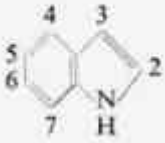
(8.2)

Weniger wirksam sind die Tryptaminderivate



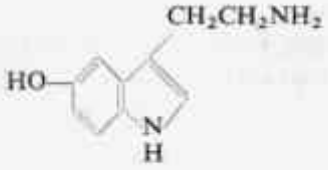
(8.3)

die, wie die Lysergsäurederivate, in ihrer Struktur das benzokondensierte heterozyklische Ringsystem des Indols enthalten.



(8.4)

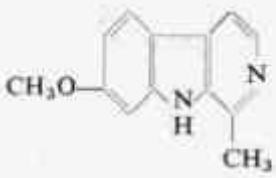
Das Indol ist als Baustein einiger biogener Amine bekannt, zum Beispiel beim Tryptophan, beim Tryptamin und beim Serotonin (5-Oxytryptamin).



(8.5)

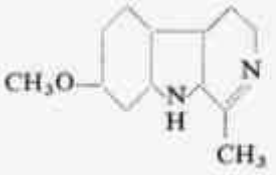
Das Serotonin übt einen wesentlichen Einfluß auf die Nerventätigkeit beim Menschen aus. Die Gehirnfunktion steht in gewissen Beziehungen zum Stoffwechselprozeß dieser Substanz. Auch besteht ein solcher Zusammenhang bei Vergiftungen durch Lysergsäurederivate. Durch das LSD wird Serotonin umgewandelt; das spiegelt sich in einem Serotoninantagonismus wider. Der Serotoningehalt im Organismus verringert sich.

Andere psychoaktive Verbindungen erhöhen den Serotoningehalt. Sie hemmen das Enzym Monoaminooxydase. Normal katalysiert dieses den Serotoninabbau. Das



(8.6)

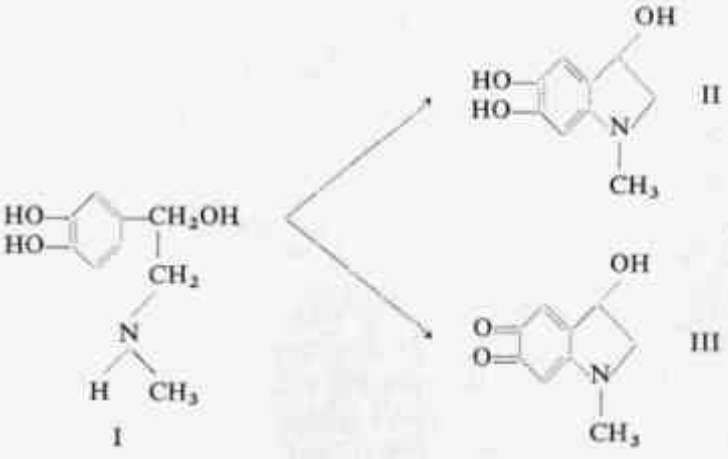
Harmin ist ein solcher Aminooxydasehemmer. Als möglicher Kampfstoff wurden diese oder analoge Verbindungen noch nicht erwähnt. In oralen Dosen von 1,5 mg/kg ruft das relativ leicht darstellbare 6-Methoxytetrahydroharmin



(8.7)

starke Halluzinationen hervor.

Andere psychoaktive Verbindungen beeinflussen die Serotoninaktivität nicht. Hier soll es bei den Vergiftungen zur beschleunigten Umwandlung von Adrenalin (I) in Adrenolutin (II) und Adrenochrom (III) kommen.



(8.8)

II und III sind bei einer Schizophrenie vermehrt nachweisbar. Ihre Bildung erfolgt enzymatisch. Das vor mehreren Jahren aus Blut schizophrener Kranker isolierte «Taraxein» soll ein solches Ferment sein. Die gebildeten Substanzen ersetzen das Adrenalin nicht. Es kommt zu neurologischen Übertragungsstörungen, deren Auswirkungen die Auslösung von psychotischen Erscheinungen hervorrufen.

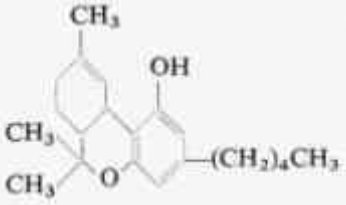
Die Benzilsäureester der heterozyklischen Iminoalkohole zählt man zu den atropinähnlichen psychochemischen Substanzen (APS). Sie wirken ebenso wie die Phenyl-

glykolsäureester auf die gleichen Rezeptoren im Organismus wie das Azetylcholin. Allerdings läßt das noch nicht die Schlußfolgerung zu, daß nur die cholinergische Wirkung für die Psychoaktivität dieser Verbindungen verantwortlich ist.

Andere Auffassungen über den Biochemismus der Psychosen gehen davon aus, daß es sich um Störungen von Chelatbildungen handelt. Gemeint sind die Bildungsreaktionen von anorganischen und organischen Komplexen mit mehrwertigen Metallionen in einer Ringstruktur. Es gilt als gesichert, daß die Psychotomimetika die neuronischen[1]) und synaptischen[2]) Wechselbeziehungen des Nervensystems direkt beeinflussen. Es kommt zu Hemmwirkungen der Impulsübertragungen in den Synapsen des inneren Großhirns. Durch die zu vermutende Hemmung cholinergischer[3]) und adrenergischer[4]) Prozesse im Gehirn treten die psychotischen Effekte als Folgen der Unterbrechung bzw. der Umfunktionierung der Reizübermittlungen in den Synapsen auf.

Untersuchungen mit radioaktiv markierten psychoaktiven Substanzen ergaben, daß die größte Giftkonzentration nicht innerhalb der zutreffenden Gehirnregionen auftritt. Diese befindet sich vielmehr in anderen Organen, wie in der Niere, der Leber oder in der Muskulatur. Danach ist für die zentralen Effekte dieser Substanzen die spezifische Empfindlichkeit des betreffenden Hirnareals maßgebend und nicht die Substanzmenge an dieser Stelle.

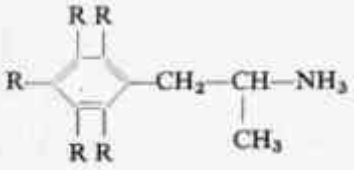
Als mögliche psychotoxische Kampfstoffe werden unter anderen auch synthetisch darstellbare Kannabisderivate angeführt, die sich vom aktiven Bestandteil des Marihuanas (indischer Hanf), dem Δ1-Tetrahydrocannabinol (THC)



(8.9)

ableiten.

In den letzten Jahren fanden die Amphetamine ein immer größer werdendes Interesse als Rauschdrogen. Es sind sehr starke psychotoxische Verbindungen. Sie lassen sich auf die Grundformel



(8.10)

zurückführen. Ihr militärischer Einsatz wird für möglich gehalten.

[1]) Neuron: Nervenzelle.

[2]) Synapse: Umwertungsstelle der nervalen Impulse bzw. Verbindungsstelle zwischen zwei Neuronen.

[3]) Cholinergisch: Reaktionen des Nervensystems auf Azetylcholin, einen chemischen Überträgerstoff.

[4]) Adrenergisch: Reaktionen des Nervensystems auf Adrenalin, einen chemischen Überträgerstoff im Nervensystem.

Wegen der unterschiedlichen chemischen Konstitution der psychotomimetischen Verbindungen lassen sich gewisse Unterschiede bei den ausgelösten Psychosen beobachten. Bei Vergiftungen durch die Phenylglykolkolate bzw. durch die Benzilate mit anticholinergischen Eigenschaften überwiegen die Gehörhalluzinationen. Bei Substanzen mit einem Indolring sind sie schwächer ausgeprägt. Die akustischen Halluzinationen sind mit intensiven, monumentalen visuellen Halluzinationen begleitet. Sie rufen ausgeprägte Bewußtseinsstörungen und Negativismus hervor; der Vergiftete macht immer das Gegenteil von dem, was verlangt wird. Er trotzt aktiv gegen jede Anregung und nimmt zu allem eine negative Haltung ein.

Es ist nicht bekannt, welche Dysregulatoren als psychotrope Kampfstoffe in die engere Wahl kommen. Die Zahl der möglichen Substanzen ist groß. Nicht alle rufen unbedingt psychotische Störungen hervor. Das ist von der Art der Verbindung abhängig. Ihre Wirkung beruht auf neuro-vegativen Störungen. Militärisch hält man solche Verbindungen für geeignet, die blutdrucksenkend oder erbrechend wirken, zu Gleichgewichts-, Seh- oder Gehörstörungen führen bzw. Fieber, Schläfrigkeit, Gleichgültigkeit oder andere Erscheinungen hervorrufen, wie sie durch eine Beeinträchtigung motorischer Funktionen ausgelöst werden. Eine viel diskutierte Verbindung dieser Gruppe ist das Tremorin.

(8.11)

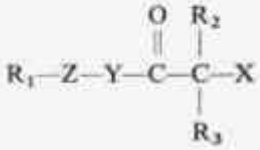
Es bewirkt Muskelzittern, Speichelfluß, Pupillenverengung und eine leichte Muskelschwäche.

8.2. Phenylglykolate und Benzilate

Die Phenylglykolate und Benzilate heterozyklischer Iminoalkohole sind eine spezielle Gruppe psychotomimetischer Substanzen. Es sind ausnahmslos synthetische Verbindungen. Einige wurden 1955 durch Biel und andere dargestellt. Ihre psychoaktiven Wirkungen untersuchte in den folgenden Jahren Abood. Die Variationsbreite dieser Verbindungsgruppe ist groß, so daß zu ihr über tausend Verbindungen mit psychotomimetischen Eigenschaften zählen. Einige Verbindungen sind relativ leicht darstellbar. Der strukturmäßige Kampfstoff «BZ» der amerikanischen Armee ist eine Substanz dieser Gruppe.

8.2.1. Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkungsweise

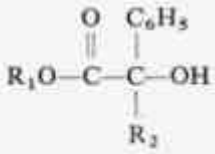
Im allgemeinen besitzen Verbindungen mit der Grundstruktur



(8.12)

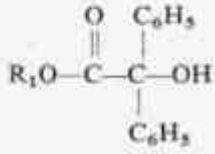
R_1 – ein heterozyklischer N-substituierter Iminoalkohol
R_2, R_3 – Aryle (besonders Phenyl), Zykloalkyle, Alkyle und Alkenyle
X – OH, Azyle
Y – O oder S
Z – Methylen oder eine chemische Bindung

psychotomimetische Eigenschaften. Wegen ihrer starken Potenz sind hervorzuheben
– die Ester der substituierten Phenylglykolsäure (Glykolate)



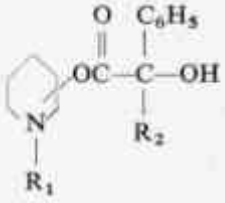
(8.13)

R_2 – Phenyl
– die Ester der Benzilsäure (Benzilate)



(8.14)

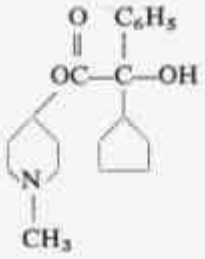
mit verschiedenen Iminoalkoholen (R_1) wie Piperidinol, Pyrrolidinol, Chinuklidinol, Granatanol, Tropanol und Piperazinol.
Militärisch interessieren von (8.13) die N-Alkylpiperidylphenylglykolate



(8.15)

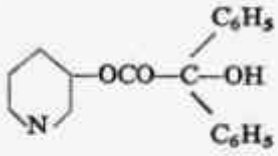
in denen die Phenylglykolsäure für R_2 eine Zykloalkyl- oder Alkylgruppe enthält und R_1 im Piperidinring ein Alkyl ist. Von (8.14) interessiert die gesamte Gruppe.
Nach Abood sind die Verbindungen, in denen ein kleines Alkyl als N-Substituent auf-

tritt, am psychoaktivsten. Die psychotomimetische Wirkung hebt sich bei Quarternierung des Stickstoffs auf. Die N-Methylpiperidyl-phenylglykolate in 4-Stellung sind aktiver als die in 3- oder in 2-Stellung. Tritt an Stelle von R_2 ein Zykloalkyl, so sind diese Verbindungen die wirksamsten (s. Tab. 8.1). Die psychoaktivste Verbindung dieser Reihe ist das N-Methyl-4-piperidyl-phenyl-zyklopentylglykolat.



(8.16)

Von den in Tabelle 8.2 angeführten Benzilsäureestern der Iminoalkohole besitzt das 3-Chinuklidylbenzilat eine noch stärkere Psychoaktivität.



(8.17)

Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe in der Grundstruktur (X) sind grundsätzlich psychoaktiver als solche, die eine azide Gruppe an dieser Stelle enthalten. Die Psychoaktivität nimmt ab, wenn die Phenyl- oder Zykloalkylgruppen im sauren Teil des Moleküls Substituenten enthalten, an Stelle des Sauerstoffatoms (Y) ein Schwefelatom tritt und bei (Z) an Stelle der Bindung Methylengruppen stehen.

Tabelle 8.1
Struktur-Wirkungsbeziehungen der N-Methyl-piperidylphenylglykolate

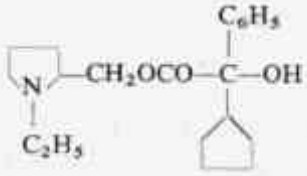
R_2	Index des Fehlverhaltens[1])	
	4-isomer	3-isomer
Phenyl	15,8	12,8
Zyklohexyl	15,0	12,0
Zyklopentyl	16,0	13,2
1-OH-Zyklopentyl	–	12,0
Zyklobutyl	14,5	11,9
Zyklopropyl	13,0	12,0
Propyl	8,5	8,0
Benzyl	6,2	6,0

[1]) Der Index ist ein willkürliches Maß für die Aktivität auf das Zentralnervensystem, ermittelt an Ratten. Die psychotomimetische Wirkung nimmt mit der Größe zu.

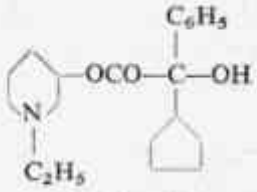
R	Index des Fehlverhaltens
4-Piperidyl	15,8
3-Piperidyl	12,8
2-Piperidyl	12,0
3-Pyrrolidyl	12,5
2-Pyrrolidyl	11,5
3-Chinuklidyl	16,5
4-Tropinyl	10,0
4-Granatanyl	11,6
4-Piperazinyl	8,0

Tabelle 8.2
Struktur-Wirkungsbeziehungen der Benzilate verschiedener Iminoalkohole

Bisher wurden die Wirkungen dieser Verbindungen in der offenen Literatur meist nur vom Ditran beschrieben. Dieses Präparat ist ein Gemisch aus 70% N-Äthyl-2-pyrrolidylmethyl-phenyl-zyklopentylglykolat (8.18) und 30% N-Äthyl-3-piperidyl-phenyl-zyklopentyl-glykolat (8.19)



(8.18)



(8.19)

Graduell treten bei Vergiftungen mit anderen Glykolaten, einschließlich der Chinuklidylbenzilat-, Tropanyl- und Granatanyl-Reihe, die gleichen Symptome auf.
Nach Abood kommt es nach intramuskulärer Injektion bei Menschen zu folgenden psychischen Verhaltenseffekten:

Zeit in min	Art	Beschreibung
5 bis 15	allgemein	Pupillenerweiterung, Trockenheit im Mund, Herzbeschleunigung, Steigerung der Reflexerregbarkeit, Muskelschwäche, Schwindelgefühl, Tremor
	emotional	Gefühl der Vergiftung, Angst, Schwindelgefühl im Kopf, Unbesonnenheit, Furcht, Euphorie, Entpersönlichung

Fortsetzung der Tabelle von S. 210

Zeit in min	Art	Beschreibung
15 bis 45	intellektuelle Beeinträchtigung	vermindertes Reaktionsvermögen und Konzentrationsschwäche, also das Tempo und die Genauigkeit beim Lösen von Aufgaben lassen nach
30 bis 60	Wahrnehmungsveränderungen	verzerrte bildliche Vorstellungen, Illusionen, räumliche und zeitliche Desorientierungen, verzerrte Körpervorstellungen, visuelle, taktile[1]) und akustische Halluzinationen
	Stupor	verlangsamter Bewegungsablauf und Aufnahmefähigkeit, Zusammenhanglosigkeit, Müdigkeit, Desinteresse
45 bis 120	Delirium	Verwirrtheit, traumähnliche Stadien, extreme Ruhelosigkeit und Aufregung, auffallende motorische und geistige Unkoordination, ziellose motorische und geistige Aktivität
60 bis 120	zentrale Störungen der Sprache	unsinniges, abschweifendes Geplaudere, Verlust der Fähigkeit, sich gedanklich zu konzentrieren bzw. sich auf ein bestimmtes Objekt zu orientieren, falsche Auslegungen von Fragen
	emotional	Negativismus, plötzliche Zornausbrüche, Wahnsinnigkeit, Furcht, Panikzustand
1 bis 8 h	Amnesie	Periode der teilweisen oder vollständigen Erinnerungslücke als Folge der Bewußtseinsstörungen

[1]) Taktil: den Tastvorgang betreffend.

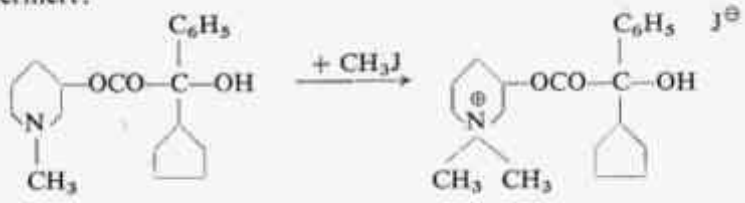
Diese Ester bewirken eine auffallende Verwirrtheit, Desorientierungen und führen zu psychomotorischen Erregungen. Zwischen diesen Effekten treten die Halluzinationen auf, wobei die visuellen vorherrschen. Häufig sind sie von akustischen, weniger von taktilen, geruchlichen oder geschmacklichen Halluzinationen begleitet.
Bei den visuellen Halluzinationen entwickeln sich eindeutig definierbare Objekte wie Menschen, Tiere und andere Dinge. Die Halluzinationen sind meist farbig. Die Visionen, Illusionen und Verzerrungen der Umwelt empfindet jeder Vergiftete individuell. Im Zustand des Deliriums verliert der Vergiftete den Kontakt zu seiner Umwelt. Er ist nicht mehr in der Lage, die Realität von der erlebten Phantasie zu unterscheiden. Die visuellen erlebten Vorstellungen oder die imaginären Objekte betrachtet der Vergiftete als wahr bzw. vorhanden. Er handelt danach und geht mit den nichtvorhandenen Objekten um.

Bei oraler Aufnahme treten die vegetativen Störungen erst nach 1 bis 2 h auf, bei Inhalation der Aerosole je nach Konzentration nach 30 min bis 3 h, die Wahrnehmungsveränderungen in 6 bis 10 h. Die Vergiftungen dauern 1 bis 5 Tage. Nach perkutaner Intoxikation sind die ersten Symptome noch nach 36 h zu erwarten. In großen Dosen wirken die psychoaktiven Benzilate und Glykolate wegen ihrer cholinergischen Wirkung tödlich.

8.2.2. Physikalische und chemische Eigenschaften

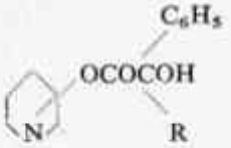
Die N-Alkylpiperidyl-phenylglykolate und die Benzilate der Iminoalkohole haben relativ hohe Siedepunkte. Ihre Löslichkeit in Wasser ist begrenzt. Sie lösen sich in halogenierten Kohlenwasserstoffen, z. B. in Chloroform. Die thermische Stabilität der militärisch interessierenden Verbindungen ist gut genug, um sie in pyrotechnischen Gemischen anwenden zu können.

Die starke Nukleophilie des Stickstoffatoms der zyklischen Iminogruppe begünstigt Reaktionen mit elektrophilen Reagenzien. Reaktionen mit Halogenalkanen verlaufen schneller als z. B. Reaktionen der Halogenalkane mit Triäthylamin. Der Iminoalkohol wird quarterniert:



(8.20)

Tabelle 8.3



R	Löslichkeit[1]) in Wasser g · l⁻¹	Vollständige Hydrolyse h
Phenyl	1	3
Zyklohexyl	0,9	10
Zyklopentyl	2,19	10
1-OH-Zyklopentyl	25,0	–
Zyklobutyl	–	2,5
Zyklopropyl	1,5	2,0
Propyl	6,0	3,0
Benzyl	–	8

[1]) Löslichkeit in 0,1 M Natriumphosphatpuffer, pH 7,7.

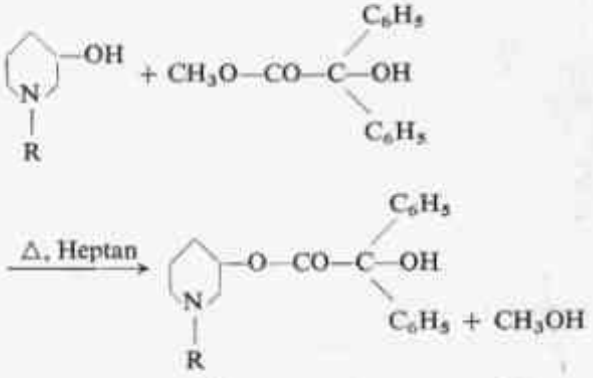
Biochemisch interessiert, daß die Benzilate und Glykolate mit den aziden Gruppen von Proteinen, Polysacchariden und Nukleinsäuren reagieren und mit diesen wie auch mit anorganischen und organischen Säuren Salze bilden. Die Salze sind in Wasser gut löslich. Sie haben eine annähernd gleiche Psychoaktivität und eignen sich zur Vergiftung von Wasser, Nahrungs- und Genußmitteln. Die Schmelzpunkte der Hydrochloride liegen über 200 °C.

Die perkutane Aufnahme dieser Verbindungen wird dadurch begünstigt, daß sich im glykolischen Teil des Moleküls die lipophilen Phenyl- und Zykloalkylgruppen, in der zyklischen Stickstoffgruppierung der hydrophile Teil befinden.

Die N-Methylpiperidylphenylglykolate sind relativ gut hydrolysebeständig. Am beständigsten ist das N-Methylpiperidylzyklohexyl- und das N-Methylpiperidylzyklopentylphenylglykolat. Die Tabelle 8.3 gibt die Hydrolysezeiten der Totalhydrolyse in 1 N Chlorwasserstoffsäure bei 100 °C nach ABOOD an.

8.2.3. Herstellung

Die N-Alkyl-3-piperidylbenzilate und Analoge lassen sich durch Kondensation des Benzilsäuremethylesters mit den entsprechenden N-Alkyl-3-oxypiperidinen nach



(8.21)

herstellen. Großtechnische Darstellungen dieser Verbindungen sind möglich.

8.2.4. Toxische Eigenschaften

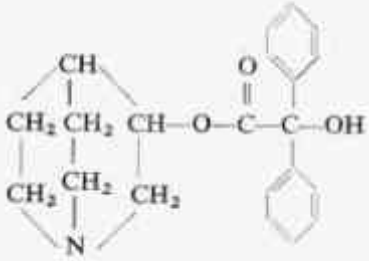
Die psychoseauslösende Dosis der Piperidylbenzilate und -glykolate beträgt bei Menschen etwa 5 bis 15 mg/Mensch. Bei Dosen um 0,5 bis 2 mg/Mensch ist die Einsicht in das Künstliche des Zustandes noch voll erhalten. Diese Einsicht geht ab 10 mg/Mensch verloren. Es treten die angegebenen Erscheinungen auf. Ab 15 mg/Mensch kommt es zur Bewußtseinsbeeinträchtigung mit zeitweiliger Bewußtlosigkeit. Das Wirkungsmaximum der Vergiftung ist nach 5 bis 8 h zu erwarten. Bei der Schwellendosis dauert

die Psychose 12 bis 24 h. Diese Psychosen sind intensiver als die LSD- oder Meskalin-Psychosen. Die Dauer der Pupillenerweiterung bei Ratten nach dem Eintropfen einer Lösung in die Augen dauert je nach Substanz 3 bis 9 h.

8.2.5. 3-Chinuklidylbenzilat

3-Chinuklidylbenzilat gehört seit etwa 1961 zum Bestand der strukturmäßigen Kampfstoffe der USA-Armee und hat den Kode «BZ». Der Kode BZ stammt offenbar von den Bearbeitern dieser Verbindungsgruppen, Abood und Biel. Sie unterschieden die typischen Verbindungen, die zur Untersuchung in die engere Wahl kamen, nach dem Alphabet. Entsprechend den Grundstrukturen teilten sie die Gruppen in A, B und C. Die interessanten Verbindungen erhielten die Kode BA, BB, BC usw. Das Z im BZ deutet darauf hin, daß es sich um die tatsächlich ausgewählte Verbindung handelt. Das BZ wurde von den amerikanischen Truppen in den sechziger Jahren mehrfach in Vietnam eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung von BZ war lange Jahre unbekannt. Anfangs nahm man an, daß es sich um das N-Methyl-3-piperidylbenzilat handelt, eine feste, kristalline Verbindung mit einem Schmelzpunkt bei 165 °C.

Das 3-Chinuklidylbenzilat (3-Chinuklidylbenzilsäureester) hat die Formel



(8.22)

Das BZ ist eine weiße, kristalline Substanz. Sie besitzt eine ausreichende thermische Stabilität, um sie als chemischen Kampfstoff aus pyrotechnischen Gemischen zu aerolisieren. Der Schmelzpunkt beträgt etwa 189 bis 190 °C, der des Racemats 166 bis 168 °C. Der Siedepunkt liegt bei 322 °C. Die Salze mit anorganischen und organischen Säuren sind in Wasser löslich.

Wegen seiner nukleophilen Chinuklidylgruppe reagiert der Kampfstoff mit Oxydationsmitteln. Durch Basen läßt sich der Ester spalten.

Die ICt_{50} für BZ-Aerosole bei einem AMV von 15 l min^{-1} beträgt 110 mg · min · m^{-3}. Die Inhalationsschwellendosis wird mit 2 mg/Mensch angegeben. Die Symptome entsprechen den angegebenen. Sie sind dosisabhängig. Der Sicherheitsfaktor LCt_{50}/ICt_{50} beträgt 10^3. Die Perkutanwirkung erhöht sich mit Dimethylsulfoxid als «Schlittensubstanz» um einen Faktor von mindestens 25. Vergiftungen bei Kindern, alten und schwächlichen Personen, auch solchen mit erkrankten Atemwegen, können tödlich verlaufen.

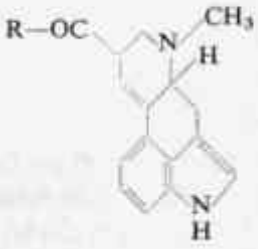
Die LCt_{50} für Menschen wird auf 200000 mg · min · m^{-3} geschätzt. Die LD_{50} für Mäuse beträgt 23,5 mg/kg i.v. und 110 mg/kg i.p.

8.3. Lysergsäurederivate

Die aktivsten psychotomimetischen Verbindungen leiten sich von der Lysergsäure bzw. von deren amidartigen Derivaten ab. Die Lysergsäure und ihre Derivate gehören zur Gruppe der Mutterkornalkaloide bzw. der Ergotalkaloide. In ihre Struktur ist ein Indolring in ein tetrazyklisches Ringsystem eingebaut. Dieses stellt die Grundstruktur aller Ergotalkaloide dar und wird Ergolin genannt.

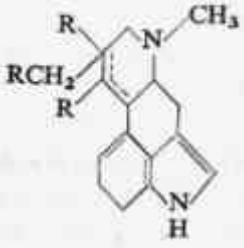
(8.23)

Die natürlichen Mutterkornalkaloide werden in zwei Hauptgruppen geteilt,
- in die säureamidartigen Derivate der Lysergsäure und der Isolysergsäure



(8.24)

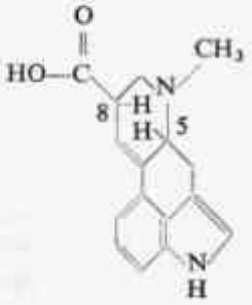
in denen R ein zyklischer Peptidrest, NH_2 (Amidtyp), $NHCHOHCH_3$ (Karbinolamidtyp) und 2-Aminopropanol (Alkanolamidtyp) ist; militärisch interessiert der Amidtyp, diese Derivate sind psychoaktiv;
- in die militärisch uninteressante Gruppe der Clarine



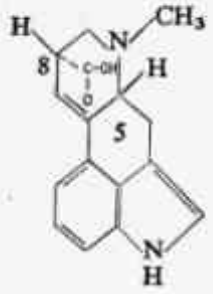
(8.25)

in der R ein H-Atom oder eine Hydroxygruppe ist.

Lysergsäure, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, ist eine aus Wasser kristallisierbare Verbindung. Sie löst sich in kochendem Wasser, ist in Pyridin löslich und löst sich nicht oder schlechter in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Es wird unterschieden zwischen der (+)-Lysergsäure (8.26) und der (+)-Isolysergsäure (8.27).



(8.26)



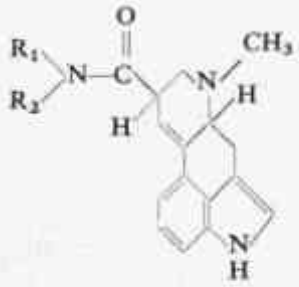
(8.27)

Der Unterschied besteht in der räumlichen Anordnung der Substituenten am C-8-Atom. Diese Verbindungen sind stereoisomer. Wegen ihrer starker Psychoaktivität interessieren militärisch nur die Derivate von (8.26). Die Lysergsäurederivate sind außerdem optisch aktive Substanzen. Es gibt die rechtsdrehende Form (+) oder D-Derivate, die linksdrehende (−) oder L-Derivate, sowie das Racemat DL, von denen die DL- und D-Lysergsäureamidderivate psychoaktiv sind. Die L-Derivate sind das Spiegelbild der D-Derivate und unterscheiden sich in ihrer räumlichen Anordnung an den Kohlenstoffatomen C-5 und C-8, sie sind asymmetrisch.

8.3.1. Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkungen

Seit der Darstellung des (+)-Lysergsäurediäthylamids, LSD, und der Entdeckung seiner psychotoxischen Eigenschaften, sind eine sehr große Anzahl Lysergsäurederivate hergestellt und untersucht worden. Unter ihnen fand man einige Verbindungen mit gleicher Psychoaktivität. Das LSD, als die typische Substanz dieser Gruppe, ist ein synthetisches Produkt. Es kommt in der Natur nicht vor. Analoge Verbindungen

fand man als wirksame Bestandteile des Samens von Windengewächsen «Ololiuqui» vor.



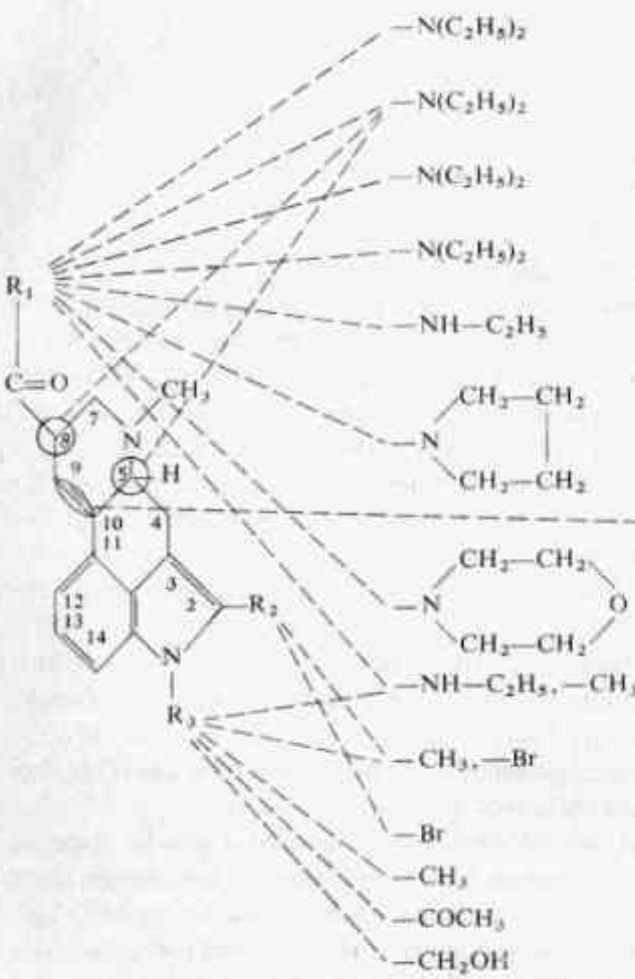
(8.28)

Als Bestandteile wurden das (+)-Lysergsäureamid «Ergine» ($R_1 = R_2 = H$) und das (+)-Lysergsäuremethylkarbinolamid ($R_1 = CHOHCH_3$; $R_2 = H$) isoliert. Ist in der obigen Formel $R_1 = R_2 = C_2H_5$, so liegt das synthetisch dargestellte (+)-LSD vor.
Tabelle 8.4 veranschaulicht in einer Übersicht die Struktur-Wirkungsbeziehungen einiger von HOFFMANN und anderen ausgewählten Lysergsäurederivate. Sie zeigt, daß

- von den vier LSD-Isomeren das (+)-LSD die stärkste Psychoaktivität hat,
- die Psychoaktivität bei Substitutionen am N-Atom des Indolringes von der Art des Substituenten abhängt, wobei das Azetyl-(+)-Lysergsäurediäthylamid die gleiche psychotoxische Potenz wie das (+)-LSD aufweist,
- Substitutionen von Halogenatomen am Indolring die Aktivität verringern oder löschen,
- die Monoalkylsubstitutionsprodukte am Amid-Stickstoff, einschließlich der Substitution von zyklischen Aminen eine verminderte Psychoaktivität als LSD aufweisen und
- eine Aufhebung der Doppelbindung zwischen C-9 und C-10, wie etwa bei Dihydro-(+)-Lysergsäurediäthylamid, die Psychoaktivität löscht.

Das Lysergsäurediäthylamid stört den Kohlenhydratstoffwechsel. Diese Erscheinung macht man für seine Wirkung auf das zentrale Nervensystem mit verantwortlich. Diese Feststellung bestätigt sich dadurch, daß sich die psychischen Effekte einer LSD-Vergiftung durch Bernsteinsäure und Glukose, die im Zitronensäurezyklus eine Rolle spielen, aufheben lassen. Dabei spielt unter anderem auch der oxydative Abbau des Adrenalins zu Adrenochrom und Adrenolutin eine wesentliche Rolle. Das Adrenochrom stört den Kohlehydratstoffwechsel, blockiert die Azetylcholinesterase und hemmt sehr stark die Glutaminsäuredekarboxylierung im Hirngewebe.
LSD wird sehr schnell vom Blut absorbiert und von diesem nicht zersetzt, während es in Leber- und Muskelhomogenaten in wenigen Minuten zu 50% seine Aktivität verliert. In den folgenden Stunden wird weit weniger inaktiviert. Die Inaktivierung im Hirnhomogenat beträgt in 10 min etwa 58%, nach 17 h 80% (HOFER, OSMOND).
Bei den psychoaktiven Lysergsäurederivaten besteht ein Zusammenhang zwischen ihrer psychotomimetischen Wirkung und dem pharmakologisch-toxikologischen Wirkungsbild einer komplexen Stimulation der zentralsympathetischen Struktur in Form von

Tabelle 8.4 Vergleichende Übersicht über ausgewählte Lysergsäurederivate, (+)-LSD = 100



Substituent	Verbindung	
$-N(C_2H_5)_2$	(+)-Lysergsäure-diäthylamid	1
$-N(C_2H_5)_2$	(−)-Lysergsäure-diäthylamid	2
$-N(C_2H_5)_2$	(+)-Isolysergsäure-diäthylamid	3
$-N(C_2H_5)_2$	(+)-Lysergsäure-dimethylamid	4
$-NH-C_2H_5$	(+)-Lysergsäure-äthylamid	5
$-N(CH_2-CH_2)_2$	(+)-Lysergsäure-pyrrolidin	6
	Dihydro-(+)-LSD	7
$-N(CH_2-CH_2)_2O$	(+)-Lysergsäure-morpholid	8
$-NH-C_2H_5$, $-CH_3$	1-Methyl-(±)-lysergsäure-monoäthylamid	9
$-CH_3$, $-Br$	1-Methyl-2-brom-(+)-LSD	10
$-Br$	2-Brom-(+)-LSD	11
$-CH_3$	1-Methyl-(±)-LSD	12
$-COCH_3$	1-Azetyl-(±)-LSD	13
$-CH_2OH$	1-Hydroxymethyl-(+)-LSD	14

Reizungen sympathetischer Zentren im Hypothalamus[1]) wie Pupillenerweiterung, Herzbeschleunigung, hohes Fieber und anderem.

In der Literatur werden überwiegend nur die Wirkungen der Lysergsäurederivate vom LSD beschrieben. Zwischen diesem und dem Azetyl-LSD bestehen keine Unterschiede. Die autonomisch-motorischen Störungen treten neben den ersten psychischen Stimmungsschwankungen als erste Symptome auf. Es kommt zu Unwohlsein und leichter Übelkeit, die Hände zittern und sind kalt. Der Vergiftete fühlt sich krank, ist abgespannt und hat Kopfschmerzen. Das Konzentrationsvermögen läßt nach, der Blick

[1]) Hypothalamus: ein Teil des Zwischenhirns.

Verbindung	Kode	Psycho-aktivität (Mensch)	fieber-wirkend	Anti-serotonin-wirkung	Toxizität (Kaninchen) i. v.
1	(+)-LSD-25	100	100	100	100
2	(−)-LSD-25	0	0	0	1,8
3	(+)-Iso-LSD-25	0	0	0	3,7
4	DAM-57	5	43	23	78
5	LAE-32	5	17	12	34
6	LPD-824	10	10	5	73
7	–	0	–	–	–
8	LSM-775	20	10	10	43
9	MLA-74	5	0	835	3,2
10	MBL-61	0	0	523	2
11	BOL-148	0	5	103	5
12	MLD-41	40	5	370	5,6
13	ALD-52	100	13	200	19
14	–	30	–	–	–

ist verschwommen, die Sprache verliert an Artikulation. Der Vergiftete verspürt ein Erstickungsgefühl, wird unruhig oder erscheint gelähmt. Seine Atmung verlangsamt sich.

Im Verlauf der Vergiftung tritt eine ausgeprägte Pupillenerweiterung auf. Koordinationsstörungen führen zur Unsicherheit im Gehen, während des Greifens und Hantierens mit Gegenständen oder beim Schreiben. Die Gliedmaßen und der Kopf scheinen unwahrscheinlich schwer. Die Sprache wird unverständlicher. Der Vergiftete schreit.

Die Psychose äußert sich anfänglich in motorischer Unruhe und Beeinträchtigung der Aufmerksamkeit. Der Vergiftete lacht unbegründet.

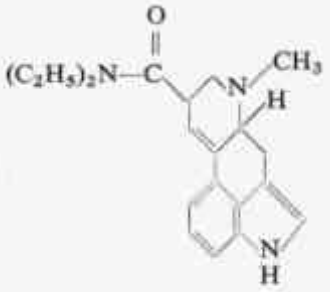
Die Wahrnehmungsveränderungen bestehen in ausgeprägten optischen und akustischen Halluzinationen. Neben Elementarhalluzinationen kommt es zu höher organisierten Abbildern. Die Umgebung wird illusionär verkannt. Das visuell Wahrgenommene erscheint deformiert; Gegenstände und Dinge werden verzerrt, verformt, vergrößert oder verkleinert und unnatürlich gefärbt wahrgenommen. Die optischen Halluzinationen erscheinen als phantastische, sehr farbintensive und bunte Bilder. Sie werden durch die akustischen Halluzinationen ergänzt, die wiederum gewisse optische Sinnestäuschungen hervorrufen. Die Halluzinationen werden oft als schmerzhaft empfunden.

Bei dem Vergifteten gehen das Zeit- und Geschwindigkeitsgefühl verloren; obwohl er in einem schnellfahrenden Fahrzeug sitzt, scheint es ihm doch nur langsam zu fahren. Bei ihm sind Vergangenheit und Zukunft aufgehoben.

Die Vergifteten leiden an Angstzuständen und an Verfolgungswahn. Sie sind feindselig und mißtrauisch. Bei Berührung sind sie überempfindlich und reagieren eventuell zornig und impulsiv. Ihre Stimmung ändert sich während der gesamten Vergiftungs-

dauer ständig. Sie wechselt vom Zwangslachen zur Depression. Die Vergifteten sind nicht ansprechbar. Ihre Aggressivität nimmt zum Ende der Vergiftung zu. Ihr Verhalten ist mit dem der Schizophrenie vergleichbar. Selbstmordversuche sind nicht ausgeschlossen. Die Vergifteten verhalten sich sexuell indifferent und streben kaum eine geschlechtliche Vereinigung an.
Das Bewußtsein der Geschädigten ist wenig beeinträchtigt. Starke Bewußtseinsstörungen treten bei hohen Dosen auf. Nach Überstehen der Psychose kann sich der Betroffene an den größten Teil der Halluzinationen erinnern. Er empfindet keinerlei Nachwirkungen und ist psychisch normal. Durch Willensanstrengungen soll es möglich sein, die Bewußtseinshelligkeit zu erhalten und die Psychoaktivität zu mindern. Bei größeren Dosen ist das nicht mehr möglich.
In höheren Dosen kann LSD tödlich wirken. Bei tödlichen Vergiftungen sind die vegetativen Störungen ausgeprägter als bei kleineren Dosen. Der Tod tritt durch Atemstillstand ein.

8.3.2. (+)-Lysergsäurediäthylamid



(8.29)

Andere Bezeichnungen und Abkürzungen:
Lysergide, LSD, LSD-25, Delysid®

LSD ist die typische Verbindung der psychoaktiven Lysergsäurederivate. Es wurde 1938 durch HOFFMANN in der Schweizer SANDOZ AG Basel erstmals hergestellt. 1943 erschienen die ersten Veröffentlichungen in Verbindung mit anderen säureamidartigen Derivaten. Es wurde als ein halbsynthetisches Produkt unter der Versuchsbezeichnung LSD-25 und als Delysid bekannt. Seine Darstellung erfolgte durch Amidierung der aus Mutterkornalkaloiden gewonnenen Lysergsäure. Das Mutterkorn wird auf Roggen gezüchtet. Die ersten Angaben über eine Totalsynthese erschienen 1954 in den USA (WOODWARD u. a.).
Die Weltproduktion an natürlichen Mutterkornalkaloiden geht zur Zeit nicht über Kilogramm-Mengen hinaus. Durch Kultivierung des Mutterkorns auf Nährböden versucht man die Produktion zu erhöhen. Die gegenwärtig angegebenen Kosten für LSD betragen für 450 g etwa 10000 Mark.

8.3.2.1. Physikalische und chemische Eigenschaften

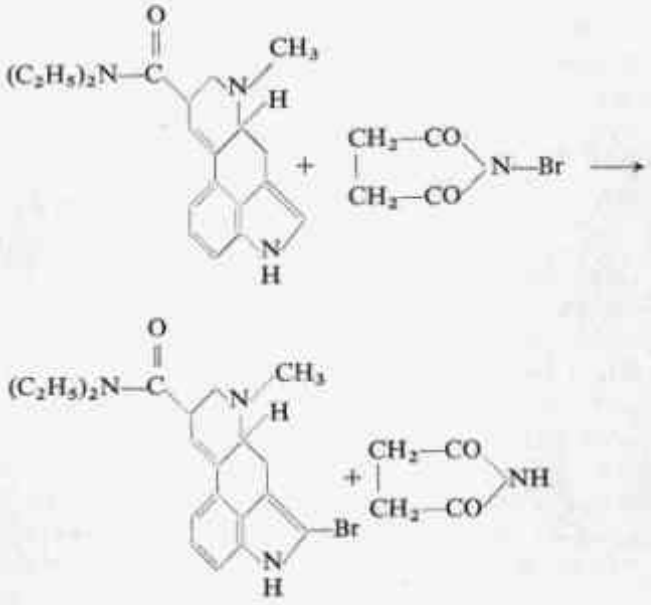
LSD ist eine kristalline Substanz aus farblosen, prismatischen Kristallen. Es ist geruch- und geschmacklos. Durch Wärme wird es leicht zersetzt. Die Zersetzung tritt bei der

Schmelztemperatur (F 83 °C) ein. In Wasser ist es praktisch unlöslich. Leichter löslich in Wasser ist das LSD-Tartrat. Diese Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 198 bis 200 °C. Eine 0,5 %ige Tartratlösung ist geschmacklos und behält über eine sehr lange Zeitdauer seine Psychoaktivität.

LSD ist lichtempfindlich. Chemisch ist es relativ stabil, wird aber durch Oxydationsmittel oder durch Einwirkung von Halogenierungsmitteln entgiftet. Mit LSD vergiftete Lebensmittel sollen trotz gründlichen Abwaschens tagelang vergiftet bleiben.

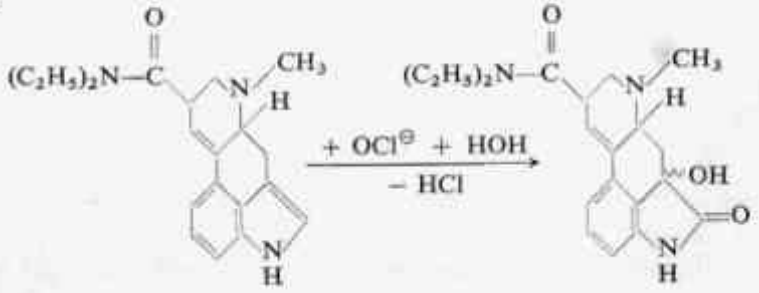
Mit relativ mild reagierenden Halogenierungsmitteln läßt sich LSD in 2-Stellung am Pyrrolring des Indolsystems halogenieren. Durch die Halogenierung wird die Psychoaktivität gelöscht, so daß auf diesem Weg das LSD entgiftet wird.

Neben den bekannten Halogenierungsmitteln wie Dichloramin oder Hexachloramin kämen auch solche wie Chlor- und Bromsukzinimid und noch schwächere in Frage. Die Reaktion mit Bromsukzinimid erfolgt nach



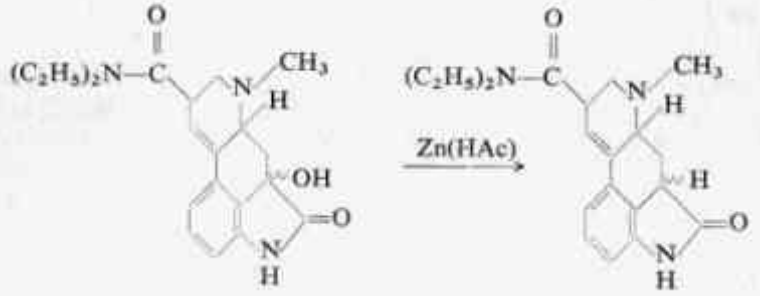
(8.30)

Bei der Reaktion mit Hypochloriten erfolgt eine Oxydation in der 2,3-Stellung des Indolkerns



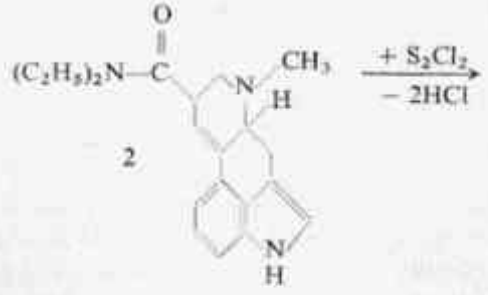
(8.31)

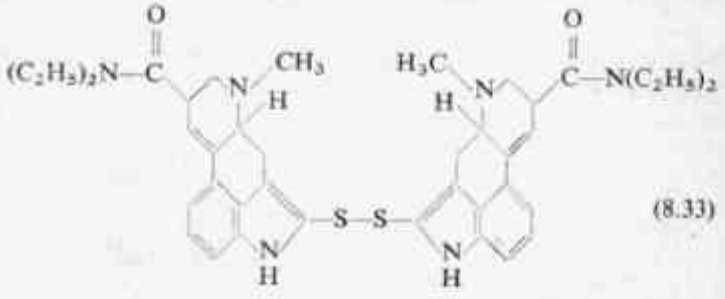
Analog zur Halogenierung führt die Oxydation am C-2-Atom zu einer pharmakologisch völlig unwirksamen Verbindung, während bei den 2-Halogenierungsprodukten die halluzinogene Wirkung verlorengeht, die Hemmwirkung auf Serotonin aber erhalten bleibt und gegenüber LSD noch zunimmt (s. Tab. 8.4).
Die gebildete Dioxindol-Verbindung, das 2-Oxo-3-hydroxy-2,3-dihydro-(+)-lysergsäurediäthylamid, läßt sich durch Zink in verdünnter Essigsäure zum 2-Oxo-2,3-dihydro-(+)-lysergsäurediäthylamid reduzieren.



(8.32)

Mit Schwefelchlorid wird das H-Atom in 2-Stellung durch Schwefel substituiert. Es entsteht ein Dithioäther,

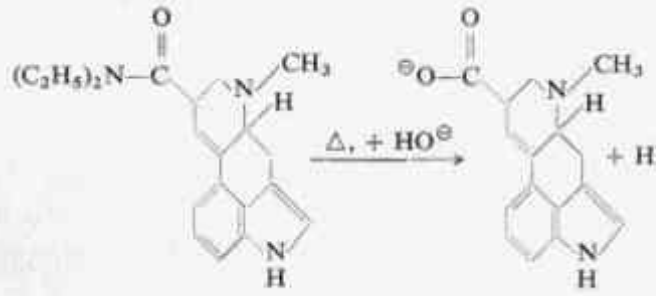




(8.33)

der sich gleichfalls zum 2-Oxy-2,3-dihydro-LSD reduzieren läßt.

Durch kochende Alkalihydroxidlösungen läßt sich z. B. nach einer Stunde (7% KOH) die Amidgruppe des LSD abspalten.



(8.34)

Das Hydrolyseprodukt, die Lysergsäure, ist nicht psychoaktiv. Bei normalen Temperaturen, besonders bei tiefen Temperaturen, verläuft die Reaktion sehr langsam.
Als Amin reagiert das LSD mit anorganischen und organischen Säuren unter Bildung entsprechender Salze. Diese sind in der Regel gut in Wasser löslich. Die meisten behalten in wäßrigen Lösungen ihre Psychoaktivität. Derartige Salze sind zur Vergiftung von Wasser besser geeignet als Sabotagegifte als die reine Base LSD.

8.3.2.2. Herstellung

Die Darstellung erfolgt im wesentlichen durch die Amidierung der aus Mutterkornalkaloiden gewonnenen Lysergsäure. Die synthetische Darstellung der Lysergsäure wird schematisch auf Bild 8.1 veranschaulicht.
N-Benzol-indolinyl-3-propansäure (I) wird durch Kondensation über ein Säurechlorid zum trizyklischen Keton (II) aufgebaut. Das bromierte Keton (III), umgesetzt mit Methylaminoazeton-äthylenketal (IIIa), liefert IV, das durch eine saure Hydrolyse (1) zum Methylketon umgewandelt wird und mit Natriummethylat zum tetrazyklischen ungesättigtem Keton (V) zyklisiert (2). Die Azylierung (3) mit Essigsäureanhydrid schützt die sekundäre Aminogruppe. Durch das Natriumborhydrid erfolgt eine Reduktion (4) in den sekundären Alkohol, der mit Thionylchlorid in einer Schwefeldioxidlösung in das entsprechende Chlorid (5) überführt und weiter mit Natriumzyanid in flüssiger Blausäure (6) zum Nitril (VI) umgesetzt wird. Nach (7) findet mit Methanol eine Veresterung statt. Der Ester wird mit Natronlauge (8) verseift, und es bildet sich die 2,3-Dihydrolysergsäure (VII). In Gegenwart von Dinatriumarsenat wird VII in wäßriger Lösung mit RAMEY-Nickel (inaktiv) zur Lysergsäure (VIII) dehydriert. Durch Amidierung wird aus dieser das LSD hergestellt.

8.3.2.3. Toxische Eigenschaften

Bei gesunden, normalen Menschen können Dosen von etwa 0,0005 mg/kg Körpergewicht zu Psychosen führen. Als sichere Minimaldosis gibt man den Bereich von 0,03 bis 0,06 mg/Mensch an. Dosen, die unter diesem Bereich liegen, sind unwirksam.

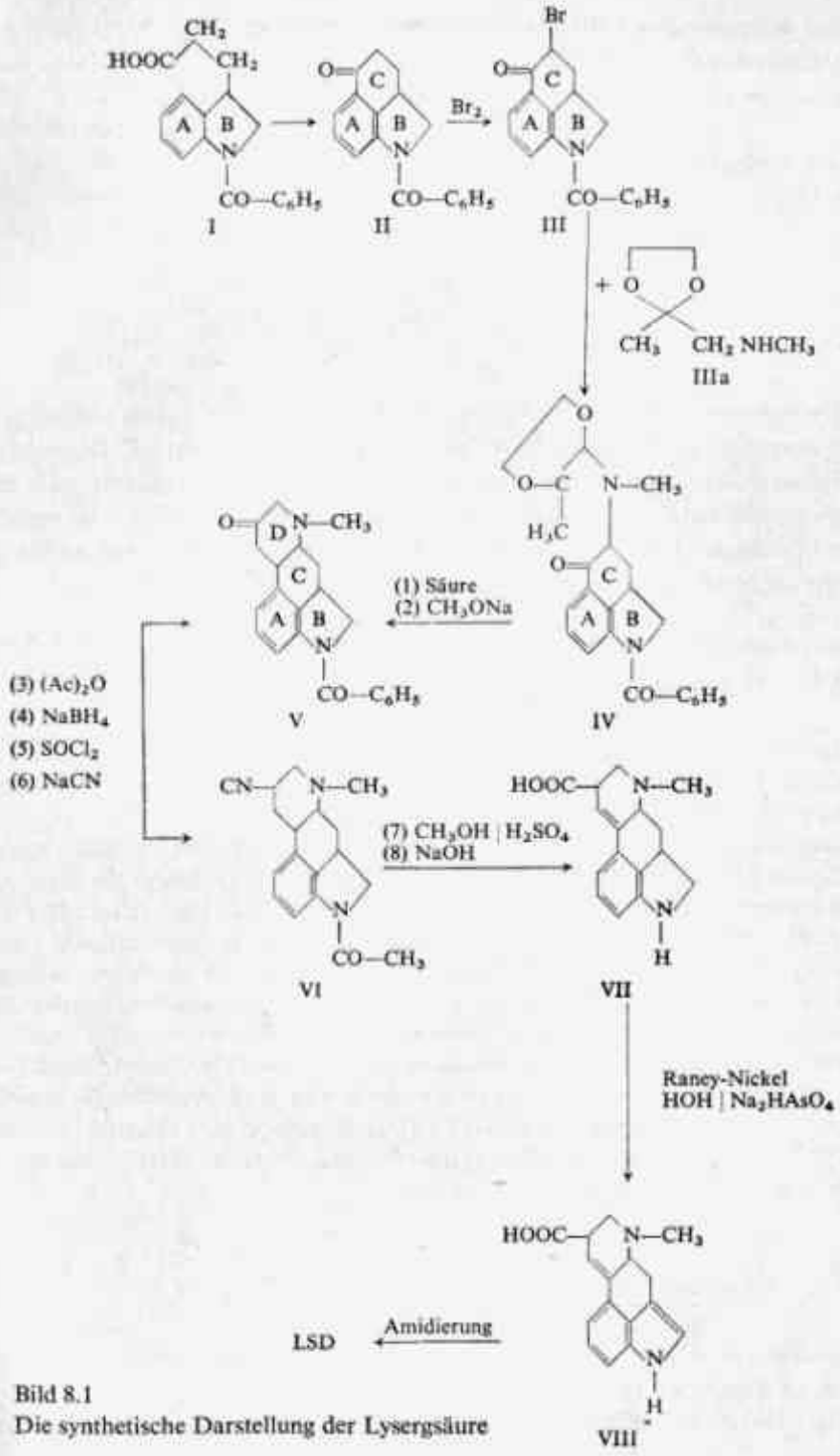


Bild 8.1
Die synthetische Darstellung der Lysergsäure

Die optimalen psychotomimetischen Dosen liegen zwischen 0,1 und 1 mg/Mensch. Allgemein wird die Dosis 0,002 mg/kg Körpergewicht angegeben. Bei Nichtalkoholikern beträgt die Optimaldosis etwa 0,1 bis 0,2 mg/Mensch, bei Alkoholikern dagegen 0,2 bis 0,5 mg.

Die Inhalationsdosen sollen in den gleichen Größenordnungen liegen.

Nach der Aufnahme einer optimalen oralen Dosis von etwa 0,125 mg/Mensch, auch schon bei der Minimaldosis ab 0,02 mg, treten die ersten vegetativen Störungen nach etwa 15 bis 20 min auf. Die Auslösung der Psychose erfolgt nach 40 bis 60 min. Die Psychose erreicht ihre stärkste Intensität in der 2. bis 4. Stunde nach der Aufnahme. Die Psychose dauert in Abhängigkeit von der aufgenommenen Dosis 5 bis 8 h. Spätreaktionen bis zu 24 h und länger sind Einzelfälle.

Durch Interpolation kann für Menschen eine LD_{50} von etwa 0,2 mg/kg bzw. von etwa 14 mg/Mensch (erwachsen, männlich) angenommen werden. Der Sicherheitsfaktor LD_{50}/ID_{50} beträgt etwa 600 bis 700.

Die mittleren letalen Dosen, LD_{50}, für Tiere bei intravenösen Injektionen betragen für

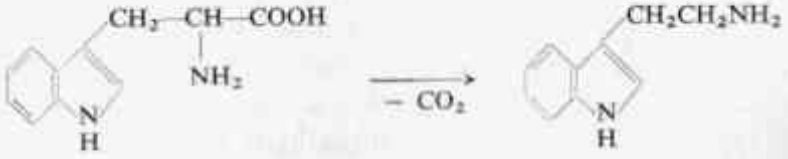
- Mäuse 46 mg/kg;
- Ratten 16,5 mg/kg;
- Kaninchen 0,3 mg/kg.

Ein Elefant starb nach einer Dosis von 297 mg (etwa 0,15 mg/kg).

8.4. Tryptaminderivate

Die Psychoaktivität der Tryptaminderivate ist geringer als die vom LSD. Es sind synthetisch leicht zugängliche Verbindungen. Einige Vertreter betrachtet man als potentielle Kampfstoffe.

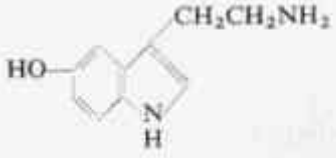
Das Tryptamin (II) ist ein proteinogenes Amin. Es bildet sich beim Eiweißaminosäurestoffwechsel durch Dekarboxylierung aus dem Tryptophan (I).



(8.35)

I II

Die psychoaktiven Tryptaminderivate sind strukturell mit dem Serotonin

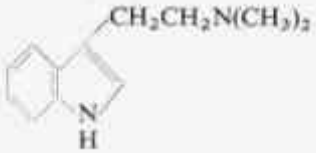


(8.36)

verwandt. Das Serotonin ist als Transmitter bekannt und mit dem Azetylcholin und dem Adrenalin für die Reizübermittlung im Nervensystem verantwortlich. Deshalb faßt man oft die Tryptaminabkömmlinge als Psychoaktive der Serotoningruppe zusammen. Im Organismus verdrängen sie das Serotonin, ohne dabei seine Transmitter-Funktion zu übernehmen, was zu Störungen im Zentralnervensystem führt.

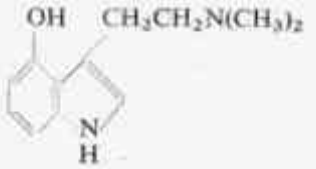
8.4.1. Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkung

Das N,N-Dimethyltryptamin (DMT)



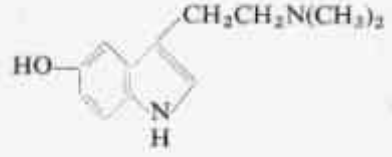
(8.37)

ist das einfachste Indolderivat mit halluzinogenen Eigenschaften. Es kommt in der Natur im Samen von Virolarten (Myristicaceae) und Piptadeniaarten (Mimosaceae) vor. Die nicht in der Natur vorkommenden höheren N,N-Dialkyltryptamine (Äthyl, Propyl) rufen analoge psychotomimetische Effekte hervor. Die Psychosen dauern bei ihnen länger. Mit zunehmender Kohlenstoffzahl der Alkylaminogruppe ($C > 3$) vermindert sich die Wirkung beträchtlich. Das N,N-Dihexyltryptamin ist praktisch nicht mehr psychoaktiv.
Die wirksamste Verbindung unter den Tryptaminderivaten ist das Psilozin, das 4-Hydroxy-N,N-dimethyltryptamin.



(8.38)

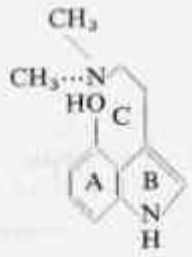
Es ist mit dem etwas weniger psychoaktiven Bufotenin, dem 5-Hydroxy-N,N-dimethyltryptamin, isomer.



(8.39)

Nicht psychoaktiv sind die 6- und 7-Hydroxy-Derivate.

Die psychoaktivsten Tryptaminderivate besitzen als Grundstruktur den Indolkern der Lysergsäureabkömmlinge (Ring A und B). Die Seitenkette ist frei drehend und kann die annähernde Konformation des C-Ringes vom LSD annehmen.



(8.40)

Zwischen dem Aminstickstoff und dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe ist eine intramolekulare Wasserstoffbindung möglich. Sie kann nicht beim Bufotenin und beim DMT eintreten. Sie sind deshalb weniger aktiv, und die 6- und 7-Hydroxyverbindungen sind deswegen inaktiv.

Die psychotomimetischen Wirkungen der Tryptaminderivate entsprechen etwa denen des LSD. Besonders ausgeprägt sind die optischen Halluzinationen und die euphorischen Zustände. Der Vergiftete verliert den Kontakt zu seiner Umwelt.

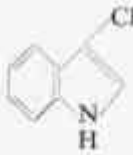
Das Psilozin führt in Dosen von etwa 4 mg/Mensch zu Euphorie, Selbstzufriedenheit, körperlicher Erschlaffung, zuweilen auch mit dem Gefühl einer außergewöhnlichen Leichtigkeit des eigenen Körpers. Dosen über 6 mg bewirken tiefgreifende Veränderungen im psychischen Bereich. Intensive Farbreaktionen und visuelle Überempfindlichkeiten lösen Illusionen und Halluzinationen aus. Sie sind anfangs harmlos, jedoch später ist der Vergiftete ängstlich, er fürchtet sich. Im Zustand dieser irrealen Vorstellungen erlebt er Wahngebilde, sein Zeit- und Raumgefühl verschwindet. Die Denk- und Gedächtnisleistung nimmt im Verlauf der Psychose ab und geht ganz verloren.

Noch höhere Dosen lösen derart abnormale psychotische Zustände aus, die einen Selbstmord des Vergifteten nicht ausschließen.

Die vegetativen und allgemeinen Störungen sind zu Beginn der Vergiftung Unbehagen, Schwäche- und Schwindelgefühl, Übelkeit, Schüttelfrost, Muskelschmerzen, Taubheit der Lippen, der Zunge, des gesamten Mundes. Es kommt zu Sprachstörungen. Beobachtet wurden außerdem Koordinationsstörungen, gesteigerte Sehnenreflexe und die Erweiterung der Pupillen.

Nach der Vergiftung klagen die Vergifteten über Kopfschmerzen, Müdigkeit und Mattigkeit. Das Reaktionsvermögen ist noch herabgesetzt. Nach einiger Zeit verschwinden auch diese Erscheinungen.

8.4.2. N,N-Dimethyltryptamin, DMT



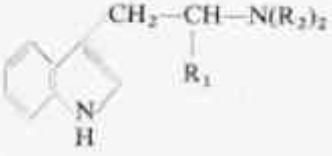
(8.41)

Andere chemische Bezeichnungen:
3-(β-Dimethylaminoäthyl)-indol, 3-Indolyl-β-dimethylaminoäthan

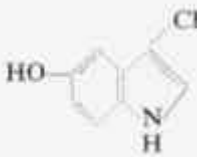
DMT wurde 1931 von MANSKE synthetisch hergestellt. Es ist die aktive Komponente der südamerikanischen Rauschgiftdroge Piptadenia peregrina. Die Orinokoindianer bereiteten sich aus Blättern und dem Samen verschiedener Piptadeniaarten einen Schnupftabak, den sie vor dem Kampf benutzten, um sich schmerzunempfindlich zu machen.

DMT und seine Homologen sind kristalline Substanzen. Ihre Hydrochloride sind in Wasser gut löslich.
Die psychoseauslösende Dosis für DMT beträgt 0,9 mg/kg Körpergewicht. Die psychotomimetische Wirkung setzt nach 50 bis 60 min ein. Die Psychose dauert etwa eine Stunde.
Beim α-Methyltryptamin kommt es innerhalb 30 min nach der Vergiftung zu Euphorie, Übelkeit, Sodbrennen, Schläfrigkeit und Gähnen, zwischen 30 min und 120 min zu Lethargie, Verringerung des Konzentrationsvermögens, Übelkeit und zwischendurch wieder zu euphorischen Zuständen. Nach 120 min entsprechen die Erscheinungen ganz denen des Psilozins. Die Psychose dauert bis zu 4 h.

Tabelle 8.5 Homologe Verbindungen vom DMT (nach SZARA)

	R_1	R_2	psychoseauslösende Dosis
			mg/Mensch
Tryptamin	H	H	500
DMT	H	CH_3	60 i.m.
N,N-Diäthyltryptamin	H	C_2H_5	60 i.m., p.o.
N,N-Dipropyltryptamin	H	C_3H_7	60 i.m., p.o.
N,N-Diallyltryptamin	H	C_3H_5	60 i.m., p.o.
α-Methyltryptamin	CH_3	H	20 p.o.
α-Äthyltryptamin	C_2H_5	H	20 p.o.

8.4.3. Bufotenin

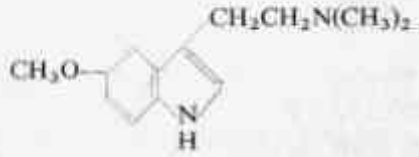


(8.43)

Chemische Bezeichnungen:
5-Hydroxy-N,N-dimethyltryptamin, 5-Oxy-3-(β-dimethylaminoäthyl)-indol,
5-Oxy-indolyl-β-dimethylaminoäthan

Neben anderen Verbindungen konnte das Bufotenin aus dem Hautsekret der Kröten und aus dem Samen verschiedener Leguminosen isoliert werden. Es ist synthetisch herstellbar.

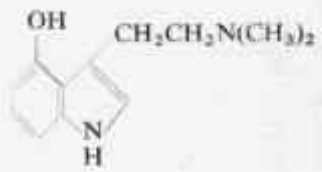
Bufotenin ist eine kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von 146 °C. Der Schmelzpunkt des wasserlöslichen Pikrats beträgt 178 °C, der des Oxalats 94 °C. Wegen seiner phenolischen Hydroxygruppe zeigt es einen schwach sauren Charakter.
Bufotenin hemmt die Cholinesterase, so daß es eine zentrallähmende Wirkung auf die motorischen Zentren des Nervensystems ausübt (Pupillenverengung, Speichelfluß).
Die für Menschen psychoseauslösende Dosis beträgt 2 bis 16 mg i.v. Die Psychose wird nach wenigen Minuten ausgelöst und dauert 1 bis 2 h. Orale Gaben von 50 mg sind unwirksam (HOFMANN, 1968).
Das O-Methylderivat des Bufotenins, 5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamin, hat eine größere psychotomimetische Aktivität als das Bufotenin oder das DMT.



(8.44)

8.4.4. Psilozin und Psilozybin

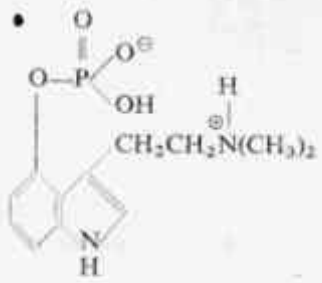
Das Psilozin wurde von HOFMANN und HEIM



(8.45)

Chemische Bezeichnungen:
4-Hydroxy-N,N-dimethyltryptamin,
4-Oxy-3-(β-dimethylaminoäthyl)-indol u.a.

zusammen mit Psilozybin,



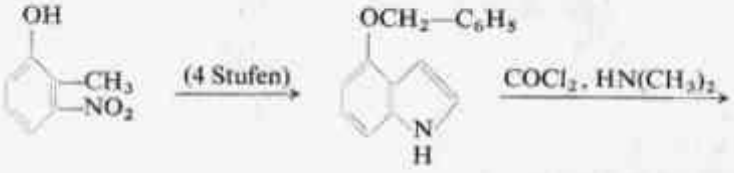
(8.46)

Chemische Bezeichnungen:
4-Phosphoroxy-N,N-dimethyltryptamin,
2-N,N-Dimethylaminoäthyl-4-indolylphosphat

dem Phosphorsäurederivat des Psilozins, aus dem mexikanischen Zauberpilz Teonanácatl isoliert. Den Pilz genossen die Azteken als Rauschmittel. DIEGO DURAN[1]) berichtete in seiner Erzählung über die Krönung MONTEZUMAS (1502): «Den Fremden gab man in den Wäldern wachsende Pilze zu essen, damit sie trunken werden konnten... Nachdem das Opfer beendet war, und die Stufen des Tempels und der Hof vom menschlichen Blut gebadet waren, gingen sie alle fort, um rohe Pilze zu essen, eine Nahrung, die sie alle den Verstand verlieren ließ und sie in einen schlimmeren Zustand versetzte... Sie waren so betrunken und ihres Verstandes berauscht, daß sich viele selbst umbrachten. Durch die Kraft dieser Pilze hatten sie Visionen, und die Zukunft wurde ihnen enthüllt, der Teufel sprach mit ihnen...»
Der getrocknete Pilz enthält 0,2 bis 0,4% Psilozybin. Beide Verbindungen sind synthetisch darstellbar.

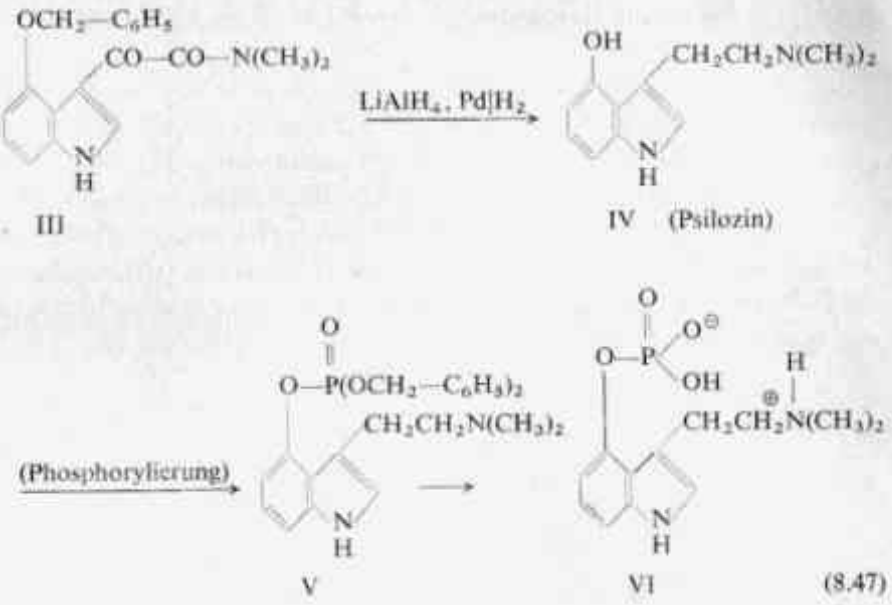
Das reine Psilozin besteht aus kristallwasserfreien, weißen Plättchen, die bei 173 bis 176 °C schmelzen. Es ist in Wasser schwer löslich.
Psilozybin schmilzt bei 220 bis 228 °C. Es sind weiße, nadelförmige Kristalle, die sich in Wasser leicht lösen. Sie sind wenig löslich in Alkoholen, halogenierten Kohlenwasserstoffen und Benzol.
Psilozybin ist chemisch eine relativ stabile Verbindung. In Wasser bildet sich durch Hydrolyse in äquimolaren Mengen Psilozin und Phosphorsäure.
Psilozin ist gegenüber Oxydationsmitteln empfindlicher als Psilozybin. Beide Verbindungen zersetzen sich bei Erwärmung in Nähe ihrer Schmelzpunkte.

Die Herstellung beider Verbindungen erfolgt aus 3-Nitro-2-methylphenol (I), das zum 4-Benzyloxyindol (II) und weiter mit Phosgen, Dimethylamin und nachfolgender Veresterung mit Dibenzylphosphorylchlorid zu einem Phosphorylierungsprodukt (V) umgesetzt wird. Durch reduktive Debenzylierung von V erhält man Psilozybin (VI).



I II

[1]) In «Historia de las Indias de Nuera Espana», zit. bei NARDI.



(8.47)

Die Cholinesteraseaktivität wird durch Psilozybin in vitro gehemmt. Zwischen der Hemmung der Cholinesterase und der halluzinogen Wirkung besteht kein Zusammenhang.

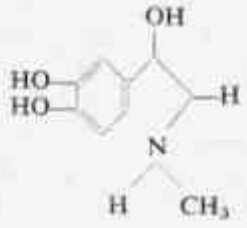
In der Wirkung bestehen zwischen beiden Verbindungen keine qualitativen und quantitativen Unterschiede. Die aktivere Verbindung von beiden ist das Psilozin. Das Psilozybin baut der Organismus zum Psilozin ab. Nach intraperitonealen Injektionen bei Mäusen setzte die Dephosphorylierung von Psilozybin nach 20 min ein.

Die psychoseauslösende orale Dosis beträgt für Menschen 4 bis 8 mg. Beginn und Dauer der Psychose sind von der Dosis und der Applikationsart abhängig. Bei subkutanen Injektionen von 0,04 bis 0,2 mg/kg Körpergewicht treten nach 5 min, bei oraler Aufnahme etwa der gleichen Menge nach 30 min bis 2 h die ersten Symptome auf. Bei diesen Dosen dauert die Psychose 3 bis 5 h. Das Maximum ist nach 1,5 bis 2 h zu erwarten. Hier treten die visuellen Halluzinationen besonders stark auf (gefärbte Abbilder, Gestalten), der Vergiftete ist euphorisch und geht in ein grübelndes Stadium ein. Auf der Gesichtsoberfläche zeigen sich wellenartige Bewegungen. Die völlige Normalität wird spätestens nach 12 h wieder erreicht.

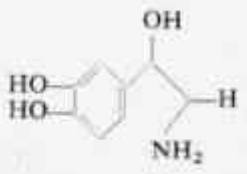
Die LD_{50}, i.v., bei Mäusen beträgt 75 mg/kg Körpergewicht. Es ist etwa dreimal ungiftiger als BZ.

8.5. Phenylalkylamine

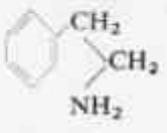
Einige Phenylalkylamine, darunter eine Reihe von psychoaktiven Verbindungen, von denen die bekannteste das Meskalin, 3,4,5-Trimethoxy-β-phenyläthylamin, und die psychoaktivste das 2,5-Dimethoxy-4-methylamphetamin (STP) ist, spielen bei bestimmten Stoffwechselprozessen im Organismus eine sehr wichtige Rolle. Im Prinzip handelt es sich um Derivate des β-Phenyläthylamins (I), das auch der Grundkörper der Adrenalinverbindungen Adrenalin (II) und Noradrenalin (III), des Ephedrins (IV), des Pervitins (V) und anderer Verbindungen ist, die den Aminstoffwechsel im Organismus beeinflussen und periphere oder zentrale Wirkungen auslösen.



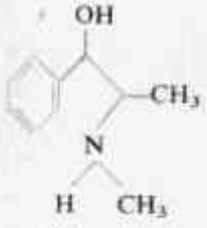
II



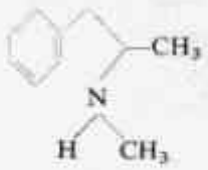
III



I



IV



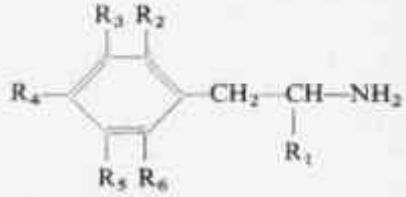
V

(8.48)

Unter diesen pharmakologisch wichtigen Substanzen nehmen das Meskalin und die übrigen psychoaktiven Verbindungen dieser Gruppe strukturell und pharmakologisch eine Sonderstellung ein. Alle diese Verbindungen faßt man zur Adrenalingruppe zusammen.

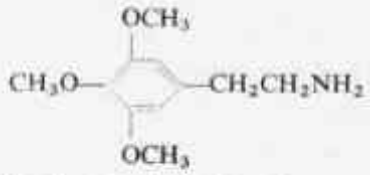
8.5.1. Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkung

Die psychoaktiven Phenylalkylamine besitzen folgende Grundstruktur:



(8.49)

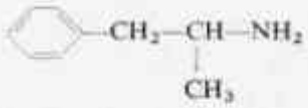
Mit $R_1 = H$ liegen β-Phenyläthylamine vor, zu denen das Meskalin zählt.



(8.50)

Zum Vergleich der Psychoaktivität benutzt man oft das Meskalin als Standardsubstanz und setzt seine Aktivität gleich 1 und bezeichnet die mittlere wirksame Meskalin-Dosis von 3,75 mg/kg Körpergewicht als Meskalineinheit.

Weit stärker psychoaktiv sind die phenylsubstituierten α-Methyl-β-phenyläthylamine, bei denen $R_1 = CH_3$ ist. Das nichtsubstituierte Amin, $R_2 - R_6 = H$, bezeichnet man als Amphetamin,



(8.51)

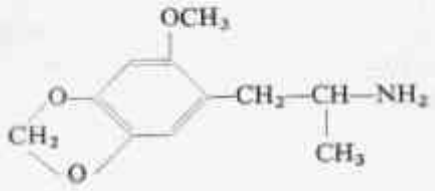
es ist ein Weckamin, das durch Erregung des zentralen Nervensystems der Narkolepsie, also einem physiologischen, aber auch einem narkotischen Schlafbedürfnis entgegen wirkt. Es kommt in seiner Wirkung dem Adrenalin (II) gleich.

Von den Meskalinanalogen der Amphetamine ist das 2,4,5-Trimethoxyamphetamin ($R_1, R_3, R_6 = H$; $R_2, R_4, R_5 = OCH_3$) die wirksamste Verbindung. Sie ist 17mal aktiver als Meskalin (s. Tab. 8.6).

Tabelle 8.6 Struktur-Wirkungsbeziehungen der Trimethoxyamphetamine (TMA) (nach SNYDER, 1970)

	Abkürzung	Meskalineinheiten		Wirkung
		Mensch	Affen	
2, 4, 5-TMA	TMA-2	17	5,4	stark
2, 4, 6-TMA	TMA-6	13	3,2	stark
2, 3, 6-TMA	TMA-5	10		stark
2, 3, 5-TMA	TMA-4	4	1,8	schwach
3, 4, 5-TMA	TMA	2,2	1,1	schwach
2, 3, 4-TMA	TMA-3	2	0,7	schwach

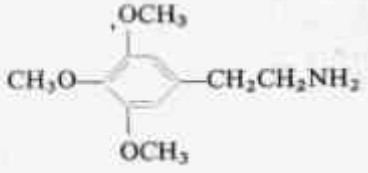
Das TMA-3 kann als inaktiv betrachtet werden.
Tritt an Stelle von zwei benachbarten Methoxygruppen eine Methylendioxygruppe, wie beim 2-Methoxy-4,5-methylendioxyamphetamin,



(8.52)

so sind diese Verbindungen etwa so aktiv wie die TMA. Die stärksten haben 12 bis 20 Meskalineinheiten, so auch die genannte Verbindung.
Wird bei den Trimethoxyamphetaminen die 4-Methoxygruppe durch Methyl ausgetauscht, so ist das 2,5-Dimethoxy-4-methylamphetamin (DOM) um ein mehrfaches wirksamer als TMA-2. Seine Wirksamkeit beträgt etwa 50 bis 100 Meskalineinheiten.
Die Dimethoxyamphetamine sind weniger wirksam als die Trimethoxyverbindungen. Das 2,5-Dimethoxyamphetamin als aktivste Verbindung dieser Gruppe hat bei Menschen eine Psychoaktivität von 8 Meskalineinheiten.
In vielen Forschungsinstituten, auch in militärischen der NATO-Staaten, wurde eine große Anzahl von Amphetamin-Derivaten, so auch Halogen-, Nitro- und andere Derivate auf ihre Psychoaktivität untersucht. Obwohl diese oder jene Verbindungsgruppe halluzinogene Wirkung besitzt, liegen sie im Bereich von Meskalin am höchsten.

8.5.2. Meskalin



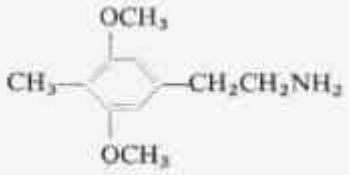
(8.53)

Chemische Bezeichnungen:
3,4,5-Trimethoxy-β-phenyläthylamin, 3,4,5-Trimethoxyphenylaminoäthan

Meskalin galt lange Zeit als ein Anwärter für einen psychotoxischen Kampfstoff. Er rangiert aber unter den militärisch verwendbaren Verbindungen dieser Art an letzter Stelle (s. Tab. 8.7). Die psychoseauslösende Dosis ist zu groß.
Meskalin wurde aus der mexikanischen Kakteenart der Gattung Anhalonium, volkstümlich «Peyotl» genannt, isoliert. Aus der Pflanze bereiteten die Einheimischen Rauschmittel. Es ist synthetisch herstellbar.
Unrein ist Meskalin ein farbloses Öl, rein eine farblose kristalline Substanz, die bei 35 bis 36 °C schmilzt. Es siedet bei 180 °C. Wegen seiner basischen Reaktion bildet es mit Säuren in

Wasser lösliche, farblose Salze (Sulfate, Hydrochloride). Mit Kohlendioxid bildet es Karbonat.
Die Psychosen werden bei Menschen nach 1 bis 2 h durch Dosen von 50 bis 200 mg ausgelöst. Sie beginnen mit verstärktem Rede- und Bewegungsdrang, später treten Kopfschmerzen, Schwindelgefühl und leichtes Unwohlsein auf. Zeitweilig kommt es zur Pupillenerweiterung und zu Schweißausbrüchen. Der Geschädigte ärgert sich und hat zuweilen Angst. Im weiteren Stadium treten optische, seltener akustische Halluzinationen bei vollem Bewußtsein auf, meist angenehmen Inhalts und sehr farbig. Raum- und Zeitgefühl gehen verloren. Der Vergiftete ist euphorisch. Seine Stimmung wechselt von ekstatischem Glück bis zum absoluten Vernichtungsgefühl. Alle Erlebnisse werden getrennt vom eigenen Ich empfunden.
Die Sinnestäuschungen sind in ihrer Art und Intensität von der Dosis abhängig. Die Psychose dauert 6 bis 12 h und länger. Das Wirkungsmaximum liegt in der 3. bis 6. Stunde.
Die Wirkungsdosis von Meskalin liegt nahe der tödlichen Dosis, so daß die Gefahr der Überdosierung und damit die Tötung durch Atemlähmung gegeben ist.

8.5.3. 2,5-Dimethoxy-4-methylamphetamin



(8.54)

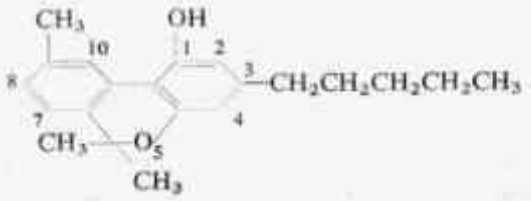
Andere Bezeichnungen:
DOM, STP

Diese Substanz tauchte Mitte der sechziger Jahre in den USA auf dem Rauschgiftmarkt unter der Deckbezeichnung «STP» «Serenity, Tranquillity, Peace = Heiterkeit, Ruhe, Frieden) auf. In dieser Zeit glaubte man, daß es sich um den psychotoxischen Kampfstoff BZ handeln würde.
Das DOM und seine analoge 4-Äthylverbindung (DOET) wurden 1964 von SHULGIN synthetisiert.

Die mittlere psychoseauslösende Dosis soll etwa 5 mg/Mensch betragen. Nach oraler Aufnahme von 2,0 bis 2,2 mg ist der Vergiftete euphorisch. Die Psychose klingt hier nach 4 h ab. Gaben um 2,5 mg verursachen Psychosen bis zu 7 h mit typischen Sinnestäuschungen. Dosen von 3,2 mg führen zu langen intensiven Halluzinationen, die mit denen des Psilozins, Meskalins und LSD vergleichbar sind.
Bei Dosen bis zu 14 mg verlängerte sich die Wirkungsdauer. Nach 2 Tagen war die Wirkung abgeklungen, über 3 Tage ging sie nicht hinaus.
Die Verbindungen von der Art des TMA wirken ähnlich. Charakteristisch ist bei den optischen Halluzinationen und Visionen die Überbetonung der blauen Farbe. Die Psychosen beginnen nach 45 bis 60 min und dauern auch etwa 7 h. Das Wirkungsmaximum liegt bei den Amphetaminen etwa in der 3. bis 5. Stunde.

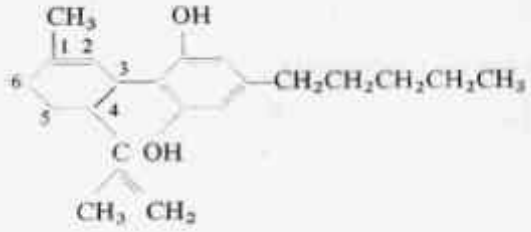
8.6. Kannabinolderivate

Das Kannabinol ist ein im Haschisch bzw. im Marihuana enthaltener Wirkstoff. Chemisch ist es ein 1-Hydroxy-3-amyl-6,6,9-trimethyl-6-dibenzopyran (F 76–77 °C).



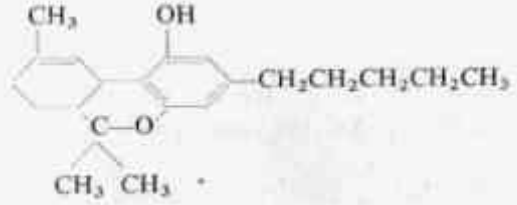
(8.55)

Als weitere Wirkstoffe von Haschisch sind bekannt



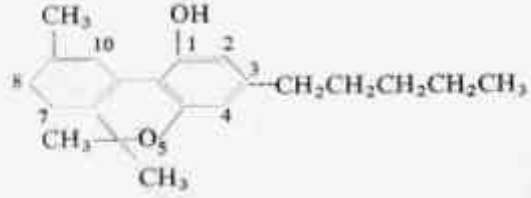
(8.56)

Kannabidiol



(8.57)

Δ^1-Tetrahydrokannabinol
(Δ^1-THC)



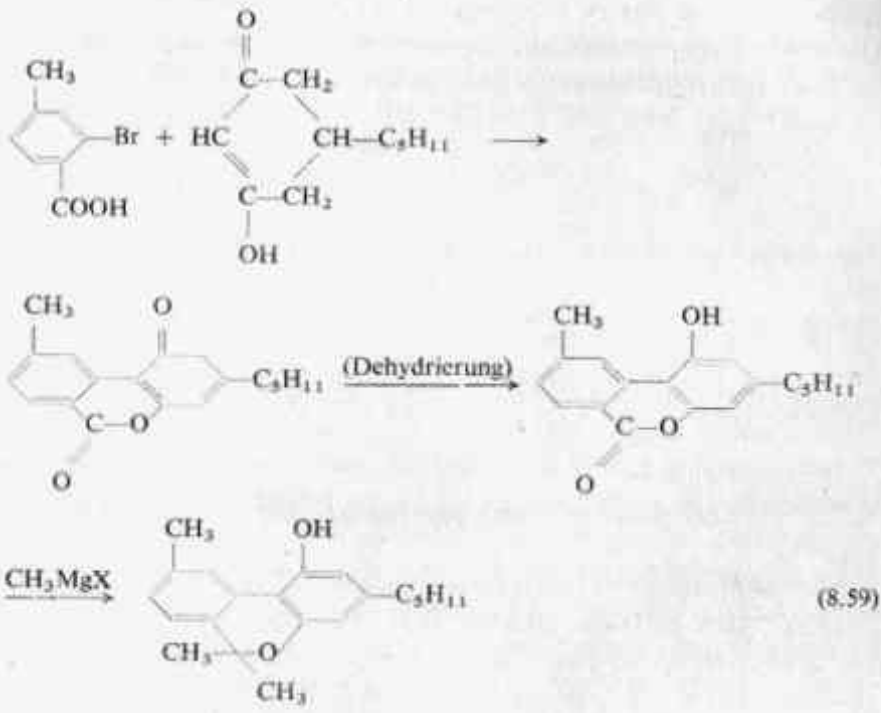
(8.58)

Δ^3-Tetrahydrokannabinol
(Δ^3-THC)

In der frischen Pflanze des indischen Hanfes (Cannabis sativa var. indica), dessen Harz als Rauschgift verwendet wird, finden sich nur inaktive Vorstufen der Wirkstoffe als Kannabidiolsäuren. Erst durch Trocknen, Lagern und teilweise dann bei Erwärmung (beim Rauchen) bilden sich die aktiven Substanzen, besonders THC.

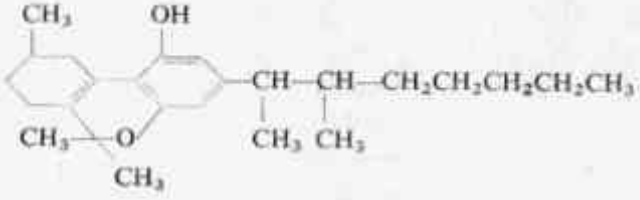
In einschlägiger Literatur (Helm) fanden Marihuanaextrakte als mögliche Kampfstoffe Erwähnung. In den fünfziger Jahren und auch später betrieb man im amerikanischen Edgewood Arsenal intensive Forschungen mit Kannabisderivaten. Ziel dieser Forschung war es, Derivate zu finden, die Psychosen durch Dosen unter 0,01 mg/kg Körpergewicht auslösen. Bei diesen Arbeiten wurde eine größere Zahl analoger Verbindungen hergestellt, von denen man

einige in die engere Wahl als Kampfstoffe zog. Feldmäßige Erprobungen von Kannabisverbindungen sollen in Dugway stattgefunden haben.
Die Kannabinolderivate sind synthetisch herstellbar. Man erhält Kannabinol nach



(8.59)

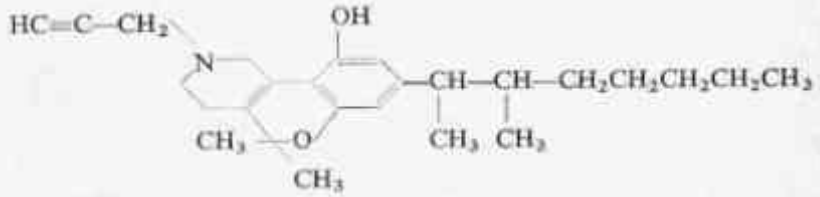
aus 2-Brom-4-methylbenzolkarbonsäure und 5-Amyl-zyklohexandion-(1,3).
Bei den Arbeiten im Edgewood Arsenal wurde unter anderem das 3-(1,2-Dimethylheptyl)-7,8,9,10-tetrahydro-6,6,9-trimethyl-6-dibenzopyran-1-ol (DH THC)-(Testsubstanz EA 1476)



(8.60)

hergestellt (SIM) und als «synthetisches rotes Öl» bezeichnet. Das natürliche rote Öl enthält überwiegend Δ^1-THC.
Das synthetische rote Öl ist eine viskose Flüssigkeit. Sie löst sich in Äthanol (95%ig) nur schlecht. Diese Verbindung soll die einzige dieser Gruppe sein, die bei oraler Aufnahme oder bei Inhalation ihrer Lösungen akut und chronisch wirksam ist. Nach der Aufnahme von 0,01 bis 0,02 mg/kg Körpergewicht kommt es zur Pupillenerweiterung, Herzbeschleunigung, zum Durstgefühl, zu Kopfschmerzen und zu farbigen visuellen Halluzinationen.

Höhere Dosen führen zu auffallenden Körperhaltungen des Geschädigten, zum Blutdruckabfall, zur Schwäche und zu verschwommenen Visionen. Die Psychomotorik ist verlangsamt, die Körpertemperatur fällt ab. Bei oralen Dosen von 0,03 bis 0,05 mg/kg Körpergewicht dauert die Psychose 2 bis 4 h.
Die gleichen psychotoxischen Eigenschaften hat die unter der Kennzeichnung ADL 226165 synthetisierte Stickstoffverbindung.



(8.61)

Die Wirkung anderer synthetischer Kannabisderivate liegt im gleichen Dosisbereich oder höher. Für das natürliche Δ^1-THC wird eine Psychodosis von 0,5 mg/kg angegeben. Hier dauern die Psychosen etwa 2 bis 3 h.

8.7. Gefechtsanwendung psychotoxischer Kampfstoffe

Zur strukturmäßigen chemischen Bewaffnung der USA-Streitkräfte gehört zur Zeit der Kampfstoff BZ. Es ist zu erwarten, daß die imperialistischen Armeen über noch psychoaktivere Verbindungen als mögliche Kampfstoffe verfügen, die durchaus auch günstigere physikalisch-chemische Eigenschaften besitzen können als das BZ.
Die gegenwärtig bekannt gewordenen potentiellen psychotoxischen Kampfstoffe sind wegen ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften im Gefecht nur als Aerosole einsetzbar. Sie sollen durch Thermogeneratoren, im Prinzip aus pyrotechnischen Schwelgemischen, verteilt werden. Ihre Anwendung in Lösungen ist möglich. Es muß auch mit der Anwendung von Splitter-, Kugel- und anderen Fragmentgeschossen, die mit Psychogiften präpariert sind, gerechnet werden.
Für den taktischen Einsatz von BZ verfügen die USA-Streitkräfte unter anderem über folgende Anwendungsmittel (nach FM 3-10):

Generator M 16, 50-lb

Der Generator (Durchmesser 30 cm, Höhe 38 cm) besteht aus 46 kleinen Segmenten M 6 und kann sowohl von den Landstreitkräften als auch von den Luftstreitkräften eingesetzt werden. Als Abwurfmittel hat er einen Fallschirm. Drei M 16 setzt man zu einem 175-lb-Abwurfbündel M 44 zusammen.

Bombe M 138, 10-lb

Sie enthält 0,68 kg BZ und besteht aus 4 Segmenten, die mit je 350 g BZ-Pyrogemisch gefüllt sind. Die Bombe M 138 wird im Bombenbündel 750-lb M 43 oder CBU-5B verpackt (für schnell- bzw. langsamfliegende Flugzeuge), die 57 M 138 enthalten.

Mit einem Bündel kann die Atmosphäre über einer Fläche von etwa 1,2 ha mit der ICt_{50} vergiftet werden.

Kleinstbombe BLU-20 und B 23

Sie enthält 0,86 kg BZ in einem pyrotechnischen Gemisch und wird durch die 40rohrige Abgabevorrichtung SUU-13/A bzw. CBU-16/A verteilt (34,4 kg BZ). Mit einer Abgabevorrichtung, von denen die F-100 6, die F 105 5 und die F-4 C 22 anhängen kann, lassen sich etwa 3 ha vergiften.

Kleingeschoß E 21, 40 mm

Das Geschoß befand sich 1965 in Entwicklung und war zur Anwendung aus Abschußvorrichtungen für Handfeuerwaffen vorgesehen.
Die mit BZ gefüllte Munition der USA-Streitkräfte ist mit 2 roten Ringen gekennzeichnet.
Die Anwendung von BZ wird besonders an warmen Tagen mit einer relativ geringen Luftfeuchte zu erwarten sein. Durch die Verwendung pyrotechischer Schwelgemische entstehen visuell wahrnehmbare Wolken, die weiß oder gelb erscheinen.
Der Einsatz von BZ oder anderen psychotoxischen Kampfstoffen soll nach amerikanischen Ansichten gegen sorgfältig auszuwählende Ziele erfolgen, bei denen die Anwendung tödlich wirkender Kampfstoffe oder anderer Vernichtungsmittel «militärisch oder politisch unerwünscht ist». Besondere Ziele sind politische und militärische Führungszentren, Stäbe, Nachrichtenstellen, Sicherungskräfte von Objekten. Sie können auch in Vorbereitung von lokalen militärischen Aktionen gegen Kommandotrupps, Aufklärungseinheiten sowie gegen Einheiten mit geringen Kampferfahrungen oder starken physischen Belastungen zum Einsatz kommen.

Psychotoxische Kampfstoffe sollen Panik und Angst unter den Betroffenen auslösen. Sie sollen deshalb auch gegen die Zivilbevölkerung im Hinterland und im Kampfgebiet sowie gegen eigene aufrührerische Kräfte Anwendung finden. Man zielt darauf ab, den Willen und den Geist des Gegners zu schwächen, in ihm Widerstand gegen seinen Kampf- oder Arbeitsauftrag hervorzurufen und seine zeitweilige völlige Gefechts- bzw. Handlungsunfähigkeit herbeizuführen.

Psychoaktive Verbindungen sind als Sabotage- und Diversionsgifte geeignet. Ihre Anwendungsformen können für diese Zwecke sehr vielfältig sein.
In Tabelle 8.7 sind einige wichtige psychoaktive Verbindungen mit ihren psychotoxischen Eigenschaften zusammengefaßt.

Tabelle 8.7 (nach SIPRI, The Problem of Chemical and Biological Warfare, Vol. II, 1973)

	orale Dosis[1])		Wirkung (h)	
	D (mg/kg)	14000 D[2])	Maximum	Dauer
(+)-LSD	0,002	30	2–4	0,5–6
MLD	0,006	80		
BZ	0,03 (inh)	400	0,5–1	48–96
DH THC	0,03	400		2–4
Skopolamin[3])	0,03	400		
Ditran	0,04	600	1	12–24
STP (DOM)	0,07	1000	3–5	3–7
Atropin[3])	0,1	1000		
Psilozin	0,1	1000	1–2	3–5
Bufotenin	0,2 (i.v.)	3000	Minuten	0,5–2
Methyltryptamin	0,3	4000	1–3	
Δ^1-THC	0,5	7000	1–2	2–3
DMT	0,9 (i.m.)	10000	0,1	1
DET	0,9 (i.m.)	10000	0,5–1	3
Meskalin	5	70000	3–6	5–12

[1]) Aus Literaturangaben.

[2]) Vergleichsangaben für die Anwendung als Aerosol, mit der Annahme, daß D in mg/kg der ID_{50} bei Einatmung entspricht und die ICt_{50} für einen 70 kg schweren Menschen 14000 D in mg · min · m^{-3} beträgt, bei AMV 10 l · min^{-1} mit der Annahme, daß 50% der inhalierten Menge vom Organismus absorbiert werden.

[3]) Halluzinogenwirkende verwandte Alkaloide.

8.8. Schutz gegen psychotoxische Kampfstoffe und Entgiftung

Schutzmasken mit Atemschutzfilter, die eine Schwebstoffschicht enthalten, schützen vor aerolisierten psychotoxischen Kampfstoffen. Schon ein improvisierter Atemschutz in Form gefalteter Tücher über Mund und Nase gelegt, ist ausreichend. Es ist zu beachten, daß einige psychoaktive Verbindungen perkutan wirken können bzw. ihre Hautresorptionsfähigkeit verbessert oder überhaupt herbeigeführt werden kann. Die zu erwartenden Gefechtskonzentrationen liegen im Größenbereich einiger phosphororganischer Kampfstoffe. Deshalb ist auch bei Überfällen mit psychotoxischen Kampfstoffen das rechtzeitige Anlegen der persönlichen Schutzausrüstung notwendig. Die Maßnahmen zum Schutz sind sofort, ohne das Abwarten des Ergebnisses der Indikation, einzuleiten. Durch die deutlichen psychischen Anomalien sind Vergiftungen sofort erkennbar. Westliche Militärs empfahlen vor Jahren, in den Einheiten stän-

dige Schutzmaskenträger als Beobachter zu haben, die das Verhalten des Personalbestands laufend beobachten und bei Vergiftungen entsprechende Vorkehrungen treffen.

Bei Bekanntwerden der Vergiftungen durch psychoaktive Verbindungen sind vor dem Auftreten der Symptome die Vergifteten über die zu erwartenden psychischen Verhaltensstörungen, Halluzinationen, illusionäre Vorstellungen und vegetativen Erscheinungen, aufzuklären. Der Vergiftete soll versuchen, der Vergiftung bewußt entgegenzuwirken, um sich vor unkontrollierten Handlungen zu bewahren.

Die Vergifteten sind noch vor dem Auftreten der ersten Symptome zu entwaffnen. Sie sind zu isolieren, um eine Panik und Desorganisation zu verhindern. Alle erforderlichen Maßnahmen und Meldungen, die mit der Erfüllung der Gefechtsaufgabe im Zusammenhang stehen, sind in kürzester Zeit abzuschließen bzw. abzusetzen.

Ist die Art des angewandten Psychogiftes bekannt, können Antidote verabreicht werden.

Ist eine Entgiftung erforderlich, so erfolgt diese bei Oberflächen, Bekleidung und Ausrüstung wie bei den reizerregenden Kampfstoffen. Betroffene Hautstellen sind mit Wasser, möglichst warm und mit Seife, mehrmals abzuwaschen.

Vergiftetes Wasser und vergiftete Lebensmittel dürfen auch bei Verdacht auf Vergiftung nicht verwendet werden. Die Lebensmittel sind zu vernichten.

Kontrollfragen

1. Was versteht man unter psychotoxischen Kampfstoffen?
2. Was sind psychotomimetische Kampfstoffe?
3. Wie wirken Halluzinogene?
4. Zu welcher Verbindungsgruppe gehört der Kampfstoff BZ?
5. Welche Struktur-Wirkungsbeziehungen bestehen bei den psychoaktiven Phenylglykolsäureestern?
6. Zu welchen Vergiftungserscheinungen kommt es nach der Vergiftung mit BZ und ähnlichen Verbindungen?
7. Was versteht man unter «Ditran»?
8. Wie verhalten sich die Piperidylphenylglykolate in Wasser?
9. Wann etwa treten die ersten Vergiftungserscheinungen bei BZ auf, und wann ist das Wirkungsmaximum?
10. Wie ist BZ zu entgiften?
11. Wie baut sich das LSD strukturell auf?
12. Was ist «Ergolin»?
13. Wie läßt sich LSD inaktivieren?
14. Welches Vergiftungsbild tritt bei LSD-Vergiftungen auf?
15. Welche physikalisch-chemischen Eigenschaften hat das LSD?
16. In welche Reaktionen geht LSD mit Chlorierungs- und Oxydationsmitteln ein?
17. Welche Substanzen sind unter den Tryptaminderivaten am psychoaktivsten?
18. Beschreiben Sie die Eigenschaften von Psilozin!

19. Wird man mit dem Einsatz von DMT und Meskalin als Gefechtskampfstoff rechnen können?
20. Was sind Amphetamine?
21. Was drückt die Meskalineinheit aus?
22. Welche psychoaktive Verbindung wird mit DOM oder STP bezeichnet?
23. Welche psychoaktive Verbindung wird mit THC bezeichnet?
24. Was bedeutet die Abkürzung THC?
25. Welche Formel hat THC?
26. Beschreiben Sie die Eigenschaften der Kannabisderivate!
27. Welche Anwendungsmethoden benutzt man zur Verteilung von psychotoxischen Kampfstoffen?
28. Welche Ziele verfolgt man mit dem Einsatz psychotoxischer Kampfstoffe?
29. Welche Maßnahmen des Schutzes müssen beim Einsatz psychotoxischer Kampfstoffe eingeleitet werden?
30. Beurteilen Sie die physikalischen und chemischen Eigenschaften psychotoxischer Kampfstoffe und vergleichen Sie diese miteinander!

Literaturhinweise

ABOOD, L. G.: The Psychotomimetic Glycolate Esters; in: A. Burger (1968).

ABOOD, L. G.: The Psychotomimetic Glycolate Esters and related drugs; in: D. H. Efron (1968).

ABOOD, L. G.: Stereochemical and Membrane Studies with the Psychotomimetic Glycolate Esters; in: D. H. Efron (1970).

Anonym: Der Kampfstoff BZ und die Mittel seiner Anwendung; in: Voennyj Zarub (1968), 11, S. 85.

BÄSIG, M.: Eigenschaften der psychotoxischen Kampfstoffe; in: Militärwesen *11* (1967) 11, S. 1582–1595.

BEBBINGTON, A., und R. W. BRIMBLECOMBE: Actions of some toxic substances (Psychotomimetics) on the Central Nervous System; in: Br. med. Bull. *25* (1965) 3, S. 293–298.

BIEL, J. H., u. a.: Antispasmodics. Derivatives of N-Substituted-3-piridols; in: J. Amer. Chem. Soc. *77* (2955) 5, S. 2250–2255.

BOUSSELJOT, W.: Klinische und militärmedizinische Aspekte der Psychogifte; in: Zschr. f. Mil.-Med. *12* (1971) 6, S. 315–320.

BURGER, A.: Drugs Affectings the Central Nervous System, New York 1968.

CALDWELL, D. F., u. a.: Effects of Marihuana Smoking an Sensory Threshold in Man; in: D. H. Efron (1970).

v. DESCHWANDEN: Pyschochemische Kampfmittel; in: ASMZ (1965) 4, S. 192–194.

EFRON, D. H.: Psychopharmakology, New York 1968.

EFRON, D. H.: Psychotomimetic Drug, New York 1970.

HELM, U.: Psychokampfstoffe, Regensburg, München 1964.

HOFER, A., und H. OSMOND: The Hallucinogens, New York, London 1967.

HOFMANN, A.: Die Mutterkornalkaloide, Stuttgart 1964.

HOFMANN, A.: Psychotomimetic Agents; in: Burger (1968).

KLOSE, K.: Psychogifte; in: Militärtechnik *8* (1968) 11, S. 493–496.

MEYERHOFFER, A.: Absolute Configuration of 3-Quinuclidinyl Benzilate and the Behavorial Effect in the Dog of the Optical Isomer; in: J. Med. Chem. *15* (1972) 9, S. 994–995.

NARDY, R.: L'Arme Psychochimique; in: L'Armee *40* (1964), S. 9–16.

SHULGIN, A. T.: Chemistry and Structur-Activity Relationship of the Psychotomimetics; in: D. H. Efron (1970).

SYNDER, S. H., und E. RICHELSON: Steric Models of Drugs Predicting Psychodelic Activity; in: D. H. Efron (1970).

SYNDER, S. H., u. a.: DOET and DOM (STP), New Psychotropic Agents: their effects in Man; in: D. H. Efron (1970).

SZARA, S.: DMT and Homologes; in: D. H. Efron (1970).

TRAPMANN, H.: Psychokampfstoffe – ein Problem der Wehrmedizin; in: Wehrmed.-Mschr. (1970) 4, S. 84–92.

ZJUBIN, A. L., und B. D. LYSAKOW: Moderne Halluzinogene – psychochemische Kampfstoffe; in: Vojenno medicinskij zurnal *3* (1966) 6, S. 85.

9. Hautschädigende Kampfstoffe

9.1.	Chemische Konstitution und Wirkung	249
9.2.	Halogenierte Thioäther	253
9.2.1.	Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkung	254
9.2.2.	Allgemeine Eigenschaften	257
9.2.3.	Bis-(2-chloräthyl)-thioäther	259
9.2.3.1.	Physikalische Eigenschaften	260
9.2.3.2.	Chemische Eigenschaften	265
9.2.3.3.	Herstellung	280
9.2.3.4.	Toxische Eigenschaften	283
9.2.4.	Analoge Bis-(2-halogenäthyl)-thioäther	285
9.2.4.1.	Bis-(2-fluoräthyl)-thioäther	285
9.2.4.2.	Bis-(2-bromäthyl)-thioäther	285
9.2.5.	2,2'-Bis-(2-chloräthylthio)-diäthyläther	286
9.2.6.	Bis-(2-chloräthylthio)-alkane	286
9.3.	Halogenierte tertiäre aliphatische Amine	288
9.3.1.	Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkung	289
9.3.2.	Allgemeine Eigenschaften	291
9.3.3.	Tris-(2-chloräthyl)-amin	292
9.3.3.1.	Physikalische Eigenschaften	292
9.3.3.2.	Chemische Eigenschaften	294
9.3.3.3.	Herstellung	303
9.3.3.4.	Toxische Eigenschaften	304
9.3.4.	Weitere N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine	305
9.4.	Halogenierte aliphatische Arsine	305
9.4.1.	Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkung	307
9.4.2.	Allgemeine Eigenschaften	311
9.4.3.	2-Chloräthenyldichlorarsin	311
9.4.3.1.	Physikalische Eigenschaften	312
9.4.3.2.	Chemische Eigenschaften	313
9.4.3.3.	Herstellung	315
9.4.3.4.	Toxische Eigenschaften	315
9.4.4.	Weitere Alkyldichlorarsine	316

9.5. Halogenierte Oxime ... 317
9.5.1. Wirkung ... 318
9.5.2. Allgemeine Eigenschaften ... 319
9.5.3. Dichlorformoxim ... 320
9.5.4. Weitere halogenierte Oxime ... 321
9.6. Gefechtsanwendung hautschädigender Kampfstoffe ... 321
9.7. Schutz gegen hautschädigende Kampfstoffe und Entgiftung ... 325
9.7.1. Schutz ... 325
9.7.2. Entgiftung ... 326
Kontrollfragen ... 327
Literaturhinweise ... 328

9. Hautschädigende Kampfstoffe

Im Juli 1917 wurden die englischen Truppen nahe Ypern von den Deutschen mit Granaten beschossen, die eine ölige Flüssigkeit enthielten. Bei Berührung mit diesem Öl traten bei den Betroffenen nach einigen Stunden bisher unbekannte Symptome auf. Der neue Kampfstoff drang durch die Bekleidung und verursachte nach einigen Stunden auf der Haut schwer heilbare Schädigungen. Das mit diesem Kampfstoff vergiftete Gelände blieb lange Zeit vergiftet. Zum erstenmal kam ein langwirkender, seßhafter chemischer Kampfstoff zum Einsatz. Das Ziel der Anwendung lag damals mehr in defensiven als in offensiven Absichten.

Die Engländer identifizierten den neuen Kampfstoff als den Bis-(2-chloräthyl)thioäther. Diese Verbindung hatte VICTOR MEYER 1886 in Göttingen hergestellt und dabei ihre spezifischen toxischen Eigenschaften erkannt. Seine Ausführungen darüber sollen wörtlich wiedergegeben werden:

«...Ich war anfangs geneigt, die an dem Chlorid beobachteten Wirkungen auf die besondere Empfindlichkeit eines einzelnen zurückzuführen, aber ich wurde eines Besseren belehrt durch Versuche, welche auf meine Bitte im hiesigen physiologischen Institut angestellt wurden. Nach diesen hat die Substanz im hohen Maße gefährliche Eigenschaften, wie die folgenden, vorläufigen und sich auf das anscheinend Wichtigste beschränkenden Mitteilungen lehren:

Zweimal wurde je ein mittelgroßes Kaninchen in einem mittels kräftigen Luftstroms ventilierten abgeschlossenen Raum 3 bis 4 Stunden gehalten; der Luftstrom passierte vor dem Eintritt in den Raum das Glasrohr, in welchem sich ein mit Thiodiglykolchlorid[1]) getränkter Streifen Fließpapier befand. Die Tiere wurden unruhig, wischten häufig mit den Pfoten Nase und Schnauze, welche eine eigentümliche starke Rötung zeigten. Auch die Konjunktiva rötete sich, und die Augen wurden sehr feucht. Die Wasserabgabe von der Haut schien gesteigert. Am folgenden Tage waren beide Augen stark entzündet, die Lider von eitrigem Sekret verklebt. Es stellte sich starker Schnupfen ein; die Ohrlöffel schwollen stark an, und im Gehörgang zeigte sich eitrige Entzündung. Am Abend des dritten Tages starben die Tiere an über beide Lungen ausgebreiteter heftiger Pneumonie. Ein sehr kräftiges Kaninchen, welches durch eine Luftröhrenfistel einige Stunden die Dämpfe des Chlorids einatmete, ohne daß diese auf die Körperoberfläche wirkten, starb schon am Abend desselben Tages an ausgebreiteter Pneumonie, so daß gar keine Zeit gelassen war zum Auftreten anderer Erscheinungen.

Kaninchen, denen an der Spitze des Ohrlöffels mit einem feinen Pinsel wenig von dem Chlorid auf die unverletzte Haut gebracht worden war, zeigten an der Applikationsstelle gar keine direkten Wirkungen; aber das ganze Ohr schwoll mächtig an, und in einem Falle entstand vom Grunde des Gehörganges aus eine profus eitrige Entzündung. Ein etwaiges Herabfließen des Mittels in den Gehörgang war ausgeschlossen, teils durch die Applikation auf der äußeren

[1]) Damalige Bezeichnung.

Oberfläche. In einem Falle, in dem beim Wegnehmen der Haare von der Spitze des Ohrlöffels die Haut aufgeschürft war, bewirkte das hier aufgepinselte Chlorid allerdings vorzugsweise Eiterung an dieser Stelle, jedoch auch unter allgemeiner starker Schwellung des ganzen Ohres und Augenentzündung. Nach subkutaner Einverleibung von etwa zwei Tropfen des Chlorids in einer Hautwunde am Rücken des Kaninchens trat Entzündung beider Augen, sehr starker Schnupfen und am dritten Tage Tod in Folge von Pneumonie ein. An der Applikationsstelle selbst hatte sich keinerlei Wirkung gezeigt. Da die Dämpfe des Chlorids auch auf die mit vorstehend kurz berichteten Versuchen Beschäftigten ähnlich nachteilige Wirkung äußerten, so mußten diese Versuche abgebrochen werden...»
Diese Verbindung wurde während des ersten Weltkriegs von den deutschen Militärchemikern Lommel und Steinkopf als Kampfstoff untersucht und ausgewählt.
Die Kennzeichnung der deutschen Granaten mit gelben Kreuzen führte bald zur allgemeinen Bezeichnung Gelbkreuzkampfstoff bzw. kurz Gelbkreuz, eine Bezeichnung, die später auch für alle biologisch ähnlich wirkenden Kampfstoffe gebraucht wurde.

Heute faßt man in dieser Kampfstoffgruppe militärisch verwertbare chemische Verbindungen zusammen, die eine schädigende Wirkung auf Haut und Schleimhäute ausüben.

Hautschädigende Kampfstoffe sind mit wenigen Ausnahmen langwirkende Kampfstoffe, die zeitweilig, aber auf längere Zeit außer Gefecht setzend wirken oder zu tödlichen Vergiftungen führen.

Tödliche Vergiftungen treten bei der Anwendung als Aerosole oder bei hohen Dampfkonzentrationen auf. Der geringe Dampfdruck einiger Kampfstoffe dieser Gruppe erlaubt ihre Anwendung zur längeren Vergiftung von Kampftechnik und -anlagen, von Gelände, Straßen, Ortschaften usw. Ihre lange Seßhaftigkeit, ihre gute Resorption durch die Haut und die damit verbundene hautschädigende Wirkung erfordert den vollständigen Körperschutz. Die vergifteten Objekte müssen entgiftet werden. Weitere Maßnahmen des Schutzes machen sich beim Überwinden vergifteter Abschnitte erforderlich. Moderne Armeen verfügen über Mittel und Geräte zum Schutz vor hautschädigenden Kampfstoffen, für ihre Beseitigung und Unschädlichmachung. Wegen des hohen Standes des chemischen Schutzes kann nicht die Tötung das Ziel eines Einsatzes hautschädigender Kampfstoffe sein, sondern die Behinderung der Handlungen des Gegners, mit der Absicht, zumindest seine zeitweilige Außergefechtsetzung zu erreichen. Bedingt durch die Latenzzeit der gebräuchlichen hautschädigenden Kampfstoffe tritt die Außergefechtsetzung erst nach Stunden ein.
Die hautschädigenden Kampfstoffe, besonders die von der Art des Schwefelyperits, haben als Gefechtskampfstoff nach wie vor eine große Bedeutung. Ihre Anwendung ist vielfältig möglich. Einige eignen sich als Diversions- und Sabotagegifte.
Die hautschädigenden Kampfstoffe entstammen verschiedenen chemischen Verbindungsgruppen. Es sind Halogensubstitutionsprodukte
- der Thioäther,
- der tertiären Amine,

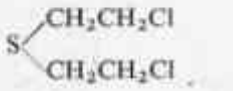
– der primären Arsine und
– der Oxime.

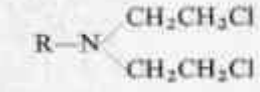
Als Gefechtskampfstoff finden Schwefelyperit, der Bis-(2-chloräthyl)thioäther, und einige seiner analogen Verbindungen das größte Interesse. Bedeutung haben weiterhin Lewisit (2-Chloräthenyldichlorarsin), von den tertiären Aminen die sogenannten Stickstoffyperite (N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine) und das Dichlorformoxim (Phosgenoxim).

Viele Jahre hat man in militärchemischen Forschungsstellen imperialistischer Staaten nach ähnlich und intensiver wirkenden Verbindungen gesucht. Diese Forschungen verfolgten außerdem das Ziel, die hautschädigende mit anderen pharmakologisch-toxischen Wirkungen in einer Verbindung zu vereinen. Zu nennenswerten, militärisch brauchbaren Ergebnissen ist es nicht gekommen. Man erwartet kaum noch hautschädigende Substanzen, die militärisch effektiver sind als die bereits bekannten.

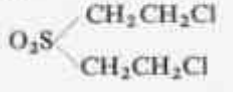
9.1. Chemische Konstitution und Wirkung

Die hautschädigenden Kampfstoffe sind ohne Ausnahme Halogenverbindungen. Chemisch handelt es sich um vier verschiedene Verbindungsgruppen, die militärisch-toxikologisch interessieren. Auffallend ist, daß die wirksamen halogenierten Thioäther konstitutionell mit den halogenierten tertiären Aminen verwandt sind. Voraussetzung für ihre Wirksamkeit ist bei beiden Gruppen, daß im Molekül zwei symmetrische 2-Chloralkylgruppen, am günstigsten als 2-Chloräthylgruppen, enthalten sind wie beim Bis-(2-chloräthyl)thioäther (9.1) und bei den N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)aminen (9.2)

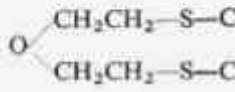

(9.1)


(9.2)

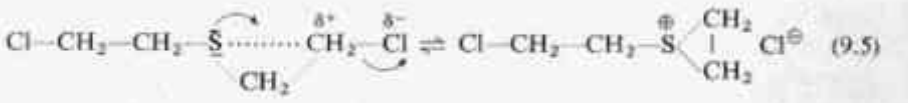
So sind auch analoge Verbindungen oder Derivate mehr oder weniger hautschädigend, unter anderem das Oxydationsprodukt des Bis(2-chloräthyl)thioäthers, das Bis-(2-chloräthyl)-sulfon


(9.3)

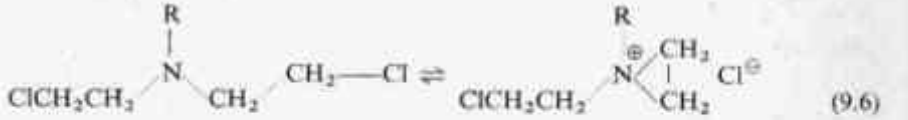
oder der 2,2'-Bis-(2-chloräthylthio)-diäthyläther.


(9.4)

Die toxischen Eigenschaften beider Verbindungstypen, sowohl die lokale gewebeschädigende Wirkung als auch die allgemeingiftige bzw. die Systemwirkung, sind auf ihre Fähigkeit zurückzuführen, heterozyklische Ringe in Form von Oniumkationen des Äthylensulfoniums oder Äthylenimoniums zu bilden. Offenbar ist dafür ein Nachbargruppeneffekt verantwortlich zu machen, bei dem das nukleophile Reaktionszentrum, das Schwefel- oder Stickstoffatom, mit dem durch den -I-Effekt der Halogenatome positivierten 2-C-Atomen zyklisiert.



(9.5)



(9.6)

Die zyklischen Intermediärprodukte sind wegen ihrer starken Polarität zwischen der S–C- bzw. der N–C-Bindung zu vielseitigen Reaktionen mit vielen funktionellen Gruppen fähig. Sie reagieren mit Karbonyl-, Amin- und anderen Gruppen der Proteine und sind dabei zytotoxisch. Als gesichert gilt die unmittelbare Verbindung des halogenierten Thioäthermoleküls mit den Amino- bzw. den Sulfhydrylgruppen der Proteine, unter anderem mit dem Phosphorproteid Kasein, mit dem Chromoproteid Oxyhämoglobin, mit Serumalbumin und -globulin sowie mit Zystein, Lysin, Argenin und Histidin.

Die Intermediärprodukte beeinflussen die Aktivitäten einer oder mehrerer Enzymsysteme, z. B. werden die Enzyme des Cholinstoffwechsels, die Cholinoxydase und die Cholinesterase, durch die Stickstoffyperite und das Enzym Hexokinase, das für die Glykoseumsetzung in den Zellen als phosphatübertragendes Enzym verantwortlich ist, durch Schwefel- und Stickstoffyperit inaktiviert. Die Hexokinase ist ein Enzym mit einer Sulfhydrylgruppe und wird von den Yperiten sowohl in seiner oxydierten als auch in der reduzierten Form angegriffen. Bekannt ist die inhibierende Wirkung des Bis-(2-Chloräthyl)-thioäthers auf die Lipase, die Serumpeptidase und die Sukzinyldehydrogenase.

Nach Burbach stören alle auf der Haut blasenbildenden Substanzen den Energieverbrauch der Zellen, was eine Änderung der Adenosintriphosphatsynthese zur Folge hat.

Den bedeutenden Einfluß der tertiären Halogenalkylamine auf die Nukleoproteide, besonders auf die Desoxyribonukleinsäure, die in ihrer Funktion gehemmt wird, führt Sexton auf die Fähigkeit der 2-Chloräthylgruppen und des Stickstoffatoms zurück, zu polymerisieren, wobei als Ausgang der Polymerisation das Imoniumion angenommen werden muß.

Das Halogenalkylamin gelangt unverändert zum Wirkungsort, wo es polymerisiert.

In der entstehenden Kette tritt die zweite funktionelle Gruppe in regulären Abständen auf.

(9.7)

Die Abstände entsprechen etwa den Entfernungen zwischen zwei Aminosäuren in einer ausgestreckten Polypeptidkette bzw. zwischen den Purin- und Pyrimidineinheiten in Nukleinsäuren.

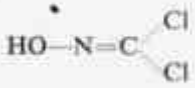
Die zweite funktionelle Gruppe, die die Imoniumstruktur herausbildet, hat ausreichende Möglichkeiten, mit den aktiven Stellen der Proteide oder Nukleinsäuren Bindungen einzugehen. Die entstehenden Verbindungen entsprechen in ihren Dimensionen denen der Nukleoproteide, die in ihrer Funktion blockiert werden. Die reaktionsfähige zweite funktionelle Gruppe bewirkt außerdem die Bildung von Querverbindungen der Makromoleküle, die eine weitere Ursache der nukleotoxischen Wirkung dieser Verbindungen ist.

Die Vergiftungen mit halogenierten Thioäthern und tertiären Aminen treten nach einer Latenzzeit von einigen Stunden auf. Die halogenierten Arsine und Oxime wirken sofort. In ihrer Konstitution unterscheiden sie sich grundsätzlich von den Yperiten. Das 2-Chloräthenyldichlorarsin enthält

(9.8)

die saure —$AsCl_2$-Gruppe. Es ist ein Säurehalogenid der alkylierten Arsen(III)-säure, H_3AsO_3. Für die hautschädigende Wirkung dieser Verbindungen ist eine halogenierte Alkyl- oder Alkenylgruppe nicht Voraussetzung. Selbst das Alkyl kann durch Phenyl ersetzt werden. Bei den aliphatischen Gruppen nimmt über zwei Kohlenstoffatome die Wirksamkeit ab. Für die hautschädigende Wirkung ist die Konstanz der —$AsHal_2$-Gruppe Bedingung.

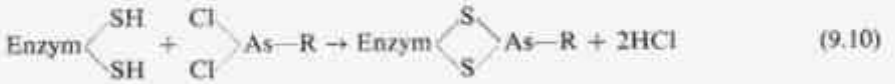
Die Oxime sind hautschädigend, wenn sie mindestens ein Halogenatom enthalten, das sich an dem Kohlenstoffatom befinden muß, an dem die Oximgruppe gebunden ist. Das zweite Halogenatom des Phosgenoxims



(9.9)

kann durch Wasserstoff, durch eine Zyan- oder Chloralkylgruppe ersetzt sein. Hier ist die Konstanz der =N—OH-Gruppe für die hautschädigende Wirkung Bedingung. Im Gegensatz zu den Yperiten sind die Verbindungen von der Art des Lewisits und des Phosgenoxims naturgemäß viel reaktionsfreudiger. Das zeigt sich nicht zuletzt in ihrer Hydrolyseunbeständigkeit.

Für die blasenbildende Wirkung des 2-Chloräthenyldichlorarsins und seiner analogen Verbindungen wird in erster Linie die Hemmung der Brenztraubensäureoxydase verantwortlich gemacht. Die Dichlorarsingruppe reagiert mit den funktionellen Sulfhydrylgruppen einiger Enzymsysteme.



(9.10)

Dabei sind die Fermentsysteme der Dehydrogenase der Bernsteinsäure und der Hexokinase besonders empfindlich.
Weitere Einzelheiten über den Wirkungsmechanismus der hautschädigenden Kampfstoffe findet man bei STADE.

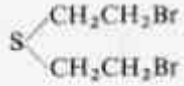
Die hautschädigenden Kampfstoffe werden von der Haut resorbiert und durchdringen sie sehr schnell. Je nach der aufgenommenen Dosis rufen sie an den betreffenden Stellen Rötung, Blasenbildung oder nekrotische Zerstörungen hervor. Von den halogenierten Thioäthern und Aminen verbleiben nur etwa 12% des resorbierten Kampfstoffs in der Haut. Der überwiegende Teil dringt wegen der starken Lipoidlöslichkeit dieser Verbindungen in den Blutkreislauf und in alle Organteile ein.
Deshalb sind die lokalen Erscheinungen als Zell- und Kapillargifte von allgemeinen toxischen Wirkungen begleitet. Obwohl die Symptomatik beider Verbindungsgruppen annähernd gleich ist, haben die Halogenalkylamine eine stärkere Systemwirkung, deren Ursache in intensiveren Hemmungen fermentativer Prozesse zu suchen ist. Die allgemeingiftige Wirkung der Alkyldichlorarsine ist beachtlich. Auch das Phosgenoxim ist ein polyvalentes Gift. Bei Hautschädigungen durch Phosgenoxim kann es zum Lungenödem, zur Schädigung des Blutsystems und aller für das betreffende Organ spezifischen Zellen, einschließlich des Einflusses auf die enzymatischen Systeme, kommen. Dabei handelt es sich um Wirkungen, die grundsätzlich von allen hautschädigenden Kampfstoffen zu erwarten sind.
Die gefährlichsten und auffälligsten Anzeichen der Kreislaufvergiftungen durch die halogenierten Thioäther und Amine sind die Blutschädigungen. Es wurden auch Stoffwechselveränderungen im Knochenmark und im Eingeweidegewebe festgestellt. Die Schädigungen in Leber, Niere und Milz, in der Hirnsubstanz und im Magen, im Darm und im Herz führen zu Organblutungen und zur Beeinflussung der Herztätigkeit.
Die hautschädigenden Kampfstoffe wirken in allen Aggregatzuständen. Auf der Hautoberfläche wirken sie besonders als Flüssigkeit, aber auch als Aerosole und Dämpfe. Die Vergiftungserscheinungen treten bei Kontakt, durch Einatmen oder durch Aufnahme in den Magen-Darm-Kanal auf. Neben den allgemeinen Wirkungen kommt es vor allem zur Schädigung der Haut, der Augen, der Atmungsorgane und des Verdauungstrakts.

9.2. Halogenierte Thioäther

Allgemein gelten nichtsubstituierte Thioäther

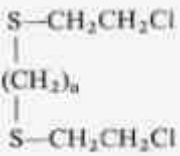
$$C_nH_{2n+1}—S—C_mH_{2m+1} \tag{9.11}$$

als ungiftig. Der Austausch der Wasserstoffatome am zweiten Kohlenstoffatom (β-Stellung) beider aliphatischer Reste durch Halogenatome führt zu militärisch interessierenden, toxischen Verbindungen. Neben dem Bis-(2-chloräthyl)-thioäther (Schwefelyperit) und dem 2,2'-Bis-(2-chloräthylthio)-diäthyläther (Sauerstoffyperit) kommen neben halogenanalogen Verbindungen, wie dem Bis-(2-bromäthyl)-thioäther



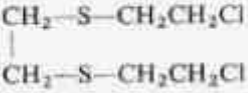
(9.12)

Verbindungen aus der Gruppe der Bis-(2-chloräthylthio)-alkane in die engere Wahl,



(9.13)

von denen die bekannteste das 1,2-Bis-(2-chloräthylthio)-äthan (Sesquiyperit) ist.



9.14

In der Gruppe der militärisch interessierenden halogenierten Thioäther sind neben den Thioäthern die Thioäther-Äther- und die Thioäther-Alkan-Verbindungen erfaßt worden.

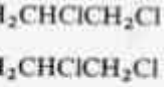
Die Thioäther bezeichnet man in Gleichstellung mit den Metallsulfiden, den binären Metallverbindungen des Schwefelwasserstoffs, auch als Dialkylsulfide. Das hätte zur Folge, daß die Äther R—O—R analog in Gleichstellung mit den Metalloxiden als Dialkyloxide zu betrachten sind. Davon wird kaum Gebrauch gemacht. Logischer ist es, analog zu den Äthern, die man als Alkoxyalkane betrachtet, die Thioäther analog als Alkthioalkane anzusehen. Im Prinzip lassen sich die hautschädigenden schwefelorganischen Substanzen dann zu halogensubstituierten Alkthio-Verbindungen, genauer zu Äththio-Verbindungen zusammenfassen, zu denen Alkane, Dithioalkane und Äther gehören.

Sowohl von den halogenierten Thioäthern als auch von den hautschädigenden Kampfstoffen überhaupt ist von den imperialistischen Armeen dem Schwefelyperit als Gefechtskampfstoff der Vorrang eingeräumt worden.

9.2.1. Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkung

Die biologische Wirksamkeit des Schwefelatoms in anorganischen und organischen Schwefelverbindungen ist von seiner Wertigkeit und seiner Stellung im Molekül abhängig. Die Vielfalt, in der das Schwefelatom auftritt, läßt keine allgemeinen Schlußfolgerungen über die Zusammenhänge zwischen der Konstitution der schwefelhaltigen Verbindungen und ihren pharmakologischen und toxischen Eigenschaften zu. Es ist erwiesen, daß für die zellzerstörende Wirkung bestimmter Thioätherderivate nicht in erster Linie der Thioschwefel verantwortlich zu machen ist, da die unsubstituierten Thioäther keine physiologische Aktivität zeigen. Selbst der Eintritt anderer Substituenten als Halogene in das Thioäthermolekül führt zu keiner Verbindung, die militärisch interessieren könnte.

Wie angeführt, ist die Voraussetzung für die hautschädigende Wirkung bei β-halogensubstituierten, aber auch bei ω-halogensubstituierten Thioäthern gegeben. Das trifft im besonderen für den Bis-(2-chloräthyl)-thioäther und gleichermaßen für den Bis-(2,3-dichlorpropyl)-thioäther zu.



(9.15)

Grundsätzlich weniger wirksam sind die Monosubstitutionsprodukte, unabhängig von der Stellung, wie der 2-Chlordiäthylthioäther.

(9.16)

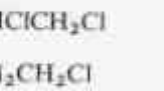
Das trifft auch auf die Disubstitutionsprodukte in 1,1'-Stellung, aber auch in 3- oder 4-Stellung zu. Der Bis-(chlormethyl)-thioäther

(9.17)

ist ungiftig wie auch der Bis-(1-chloräthyl)-thioäther.

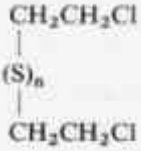
Die Toxizität ist bei den Brom- und Jodanalogen des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers geringer, obwohl beide die gleichen Vergiftungswirkungen haben. Über die analogen Fluorverbindungen liegen keine Angaben vor; es muß aber angenommen werden, daß ihre Wirkungen gleich sind.

Eine Einführung weiterer Halogenatome, die zur Asymmetrie des Halogenthioäthermoleküls führt, vermindert die Toxizität. Die Verbindungen haben keine oder nur eine schwache blasenziehende Eigenschaft, z. B. der 1.2.2'-Trichlordiäthylthioäther.



(9.18)

Mit der Anzahl der Schwefelatome zwischen zwei 2-Chloräthylgruppen, also bei Polythioäthern (Polysulfiden) ($n > 2$),

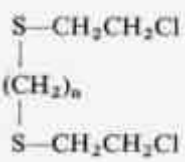


(9.19)

verringert sich die Toxizität.

Im Vergleich zum Bis-(2-chloräthyl)-thioäther nimmt die hautschädigende Wirkung zu:

- durch Einführung von Methylengruppen ($n = 1 - 5$) zwischen den Schwefelatomen des Bis-(2-chloräthyl)-dithioäthers



(9.20)

- und in Verbindungen, in denen 2-Halogenäthylthiogruppen als Substituenten in Dialkyläther auftreten (vgl. 2,2'-Bis-(2-chloräthylthio)-diäthyläther).

Die Oxydationsprodukte toxischer Halogenthioäther, die Sulfoxide und Sulfone, haben eine gewisse Toxizität und eine, wenn auch schwache, hautschädigende Wirkung.

Die Wirkungen der halogenierten Thioäther sind vor allem vom Bis-(2-chloräthyl)-thioäther bekannt und mit dieser Verbindung von vielen Autoren untersucht worden. Sie treffen im Prinzip auf alle analogen Verbindungen zu.

Wirkung auf die Haut

Kommen die hautschädigenden Thioäther als Flüssigkeit, Aerosol oder Dampf in Kontakt mit der Hautoberfläche, so machen sich zunächst keinerlei Schutzreflexe bemerkbar. Je nach der aufgetroffenen Menge betragen die Latenzzeiten maximal bis zu 4 h. Bei relativ kleinen Mengen, wie etwa bei der Einwirkung der dampfförmigen Kampfstoffe, können sie 24 h und mehr betragen.

Die ersten Erscheinungen äußern sich in Juckreiz, Brennen und Rötung der betroffenen Hautstellen (Erythembildung). Die Haut fühlt sich gespannt, trocken und warm an. Später schwillt das Gewebe. Nach 20 bis 24 h bilden sich an der Peripherie des Erythems kleine Blasen, sogenannte Perlenschnüre, die als Vorläufer der vollausgebildeten Blasen auftreten, die dann mit einem farblosen, teils gelben Exsudat gefüllt sind. Der Blaseninhalt ist ungiftig. Wird er entfernt, so können sich die Blasen wieder füllen.

Bei der Entfernung der Blasenhaut zeigen sich schwere Gewebezerstörungen (Nekrose). Durch Sekundärinfektionen eitern die Wunden. Auffallend bei diesen Verletzungen ist

das Fortschreiten der nekrotischen Zerstörungen in die Tiefe und in die Breite. Die Geschwüre sind sehr schmerzhaft. Das Eitern dauert je nach der Schwere der Verletzung mehrere Wochen an.
Das nach Wochen gebildete junge Granulationsgewebe geht mehrmals wieder zugrunde. Die unter Umständen nach Monaten geheilten Wunden hinterlassen pigmentierte Narben. In Gelenknähe, besonders an den Fingern und Zehen, können Versteifungen auftreten.
Weniger empfindlich ist die Gesichtshaut. Die Blasen sind kleiner als an anderen Hautstellen. Sehr empfindlich ist schweißnasse und erhitzte Haut. Durch die schnellere Resorption des Kampfstoffs wird die Latenzzeit herabgesetzt. Die durch gasförmige Stoffe hervorgerufene hautschädigende Wirkung geht kaum über die Erythembildung hinaus. Es bilden sich bei hohen Konzentrationen kleine Blasen, die sich gewöhnlich nicht zu größeren ausbilden. Die Heilungstendenz ist relativ gut.
Bei Hautschädigungen, die über das Stadium der Erythembildung nicht hinausgehen, kommt es kaum zu allgemeinen Vergiftungserscheinungen. Ist die Fläche der betroffenen Hautstelle nicht größer als 20 cm^2, reicht die in anderen Organteilen unter Umständen resorbierte Menge nicht aus, um allgemeine Vergiftungssymptome hervorzurufen.
Während des zweiten Weltkriegs führte man in der britischen Armee unter tropischen und feldmäßigen Bedingungen an über 400 Menschen Versuche mit gasförmigem und flüssigem Schwefelyperit durch. Abgesehen von den lokalen Schädigungen traten nach 24 h bei 65% der Geschädigten Brechreiz, Erbrechen, Kopfschmerzen, Mattigkeit, Schlaflosigkeit und Durchfall auf. Nach 48 h kam es bei 81% zu diesen Vergiftungserscheinungen und noch vor dem sechsten Tag bei 94% der Versuchspersonen.
Auffällig ist, daß durch die Hautschädigungen eine allgemeine Resistenzverminderung auftritt. Die Vergifteten sind anfälliger gegen solche Infektionen wie Bronchitis, Grippe, Lungenentzündung und Tuberkulose. Die allgemeine Widerstandsfähigkeit ist stark herabgesetzt.

Wirkung auf die Augen

Die Augen sind gegenüber der Einwirkung hautschädigender Kampfstoffe besonders empfindlich. Gelangen diese flüssig in das Auge, so führt das zu schweren nekrotischen Schädigungen, die schnell in die Tiefe fortschreiten und meist zum Verlust des Auges führen. Die ersten spürbaren Symptome können schon nach 30 min auftreten (Juckgefühl und zunehmende starke Schmerzen im Auge).
Nach Einwirkung dampfförmiger Stoffe treten die ersten Erscheinungen (Fremdkörpergefühl, Tränenfluß, Brennen, Schwellung der Lidbindehaut, hochgradige Lichtscheuheit, Lidkrampf) nach 4 bis 8 h auf. Eine zähflüssige Sekretion verklebt die Augenlider. Hornhauttrübungen führen zur Abnahme des Sehvermögens, bei schweren Verletzungen sind verbleibende Mißbildungen nicht ausgeschlossen. Die Augenverletzungen dauern je nach der Schwere der Schädigungen bis zu 2 Monaten, leichte Schädigungen 2 bis 3 Wochen.

Wirkung auf die Atmungsorgane

Durch Inhalation geringer Mengen treten nach 6 bis 8 h leichte Entzündungen der oberen Atemwege, Schnupfen, trockener Husten, Kratzen im Hals und schwere Bronchitis auf. Die Erscheinungen sind katarrhalischer Natur, sie klingen nach 3 bis 4 Tagen ab.

Größere Konzentrationen führen nach 3 h zu einem starken, quälenden Reizhusten, zu Brechreiz, Brustschmerzen, Stimmlosigkeit, Schluckbeschwerden, nekrotischen Zerstörungen der Schleimhäute, Blutungen in den Luftwegen, Eiterherden im Mund, in der Nase und im Bronchialsystem und schließlich zum Lungenödem.

Die allgemeine Giftwirkung äußert sich im Anstieg der Körpertemperatur, in Apathie, Appetitlosigkeit, Leibschmerzen, Durchfall, Kräftezerfall.

Schwere Vergiftungen gehen meist am dritten bis vierten Tag letal aus. Bei mittelschweren Vergiftungen verteilt sich die Mortalität auf das Ende der ersten Woche bzw. auf die dritte oder vierte Woche. Sehr hohe Konzentrationen führen zu akuten Vergiftungen, die den Phosgenvergiftungen ähneln.

Wirkung auf den Magen-Darm-Kanal

Bei peroraler Aufnahme hautschädigender Kampfstoffe ist der Vergiftungsverlauf sehr ernst. Bereits nach 15 bis 20 min treten heftige Magenschmerzen, starker Speichelfluß, wiederholtes Erbrechen, Übelkeit, blutige Durchfälle, völlige Appetitlosigkeit, Durst und Hautblässe auf.

Bei Resorption des Kampfstoffs durch die Mund- und Rachenschleimhäute bilden sich Erytheme und Bläschen (auch an den Lippen). Die schnell eintretende allgemeine Intoxikation ist meist tödlich.

Durch Zerfall des Eiweißes kommt es zu Abmagerung, Bewegungsarmut, Gleichgültigkeit, Kräftezerfall, Zittern, Schwindelgefühl, Ohrensausen und zu Störungen des Nervensystems.

Muskelkrämpfe, Gleichgewichtsstörungen und Bewußtseinsschwund sind auf zentrale toxische Wirkungen zurückzuführen. Sie sind die ersten Anzeichen des letalen Ausgangs der Vergiftung. Der Tod tritt nach 2 Tagen oder später ein.

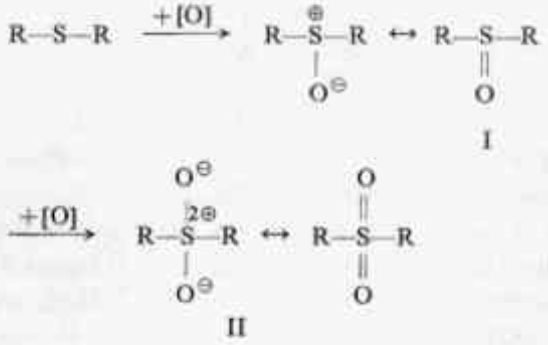
9.2.2. Allgemeine Eigenschaften

Die halogenierten Thioäther sind in Wasser praktisch unlöslich. Sie haben einen typischen penetranten Geruch, der auch den nichtsubstituierten Verbindungen eigen ist.

Ihre chemischen Eigenschaften werden bestimmt

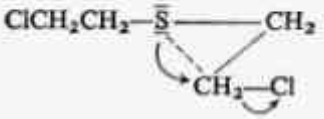
- durch das relativ schwach nukleophile Schwefelatom mit zwei freien Elektronenpaaren und
- durch die Kohlenstoff-Chlorbindung, hier ist die Polarität im Molekül am stärksten.

Die Thioäther sind wegen des S-Atoms analog dem O-Atom in Äthern in der Lage, mit elektrophilen Reagenzien in Reaktionen einzugehen. Analog den Oxoniumverbindungen der Äther bilden sich Sulfoniumverbindungen. Durch Oxydation entstehen die Dialkylsulfoxide (Alkylsulfinylalkane) (9.21/I) und die Dialkylsulfone (Alkylsulfonylalkane) (9.21/II).



(9.21)

Das S-Atom ermöglicht Halogenierungsreaktionen. Additativ binden sich an ihm Schwermetallsalze. Diese Reaktion benutzt man zur Identifizierung der Thioäther.
Die C–Cl-Bindung verhält sich wie die in einem Halogenalkan. Die Halogenatome der Thioäther sind leichter substituierbar als die der Halogenäther. Die relative Beweglichkeit der Chloratome des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers ist 20mal schneller als die des analogen Bis-(2-chloräthyl)-äthers.
In einem Dioxan-Wasser-Gemisch hydrolysiert der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther 1000mal schneller als der analoge Halogenäther.
Die Stellung der halogenierten Thioäther im Molekül ist maßgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Die schnellsten Reaktionsgeschwindigkeiten sind bei Verbindungen zu beobachten, in denen das Halogenatom zum Schwefel in β-Stellung steht. In dieser Stellung ist bei solchen Verbindungen ein Nachbargruppeneffekt zu erwarten, der durch Elektronenschub infolge Ringbildung direkt und nicht entlang der Kette auf das Halogenatom wirkt.



(9.22)

Das größere Schwefelatom kann aus der β-Stellung heraus die C–Cl-Bindung erreichen. Damit können sich Äthylensulfoniumkationen bilden.

Vergrößert sich das Alkyl, so vermindert sich die Abspaltbarkeit eines ω-Substituenten. Unter den angegebenen Bedingungen reagiert der 2-Chloräthyl-phenylthioäther (9.23)

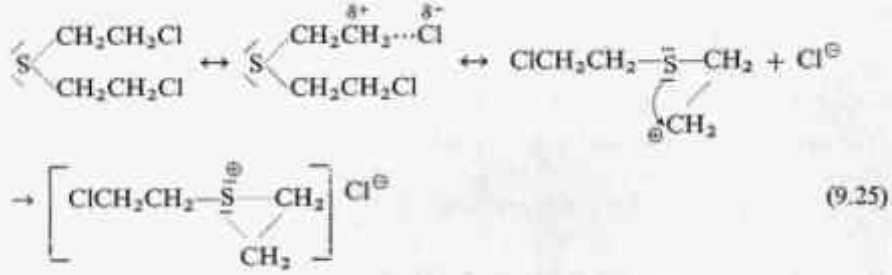
$$ClCH_2CH_2—S—C_6H_5 \qquad (9.23)$$

$$ClCH_2CH_2CH_2CH_2—S—C_6H_5 \qquad (9.24)$$

schneller als der 4-Chlorbutyl-phenyläther (9.24).

Die 3-Substitutionsprodukte sind Ausnahmen. Sie reagieren langsamer als die 4-Substitutionsprodukte. Als Ursache der schnelleren Hydrolyse der 4-Halogenthioäther wird die vorübergehende Bildung von Sulfoniumkationen angenommen, die theoretisch für alle halogenierten Thioäther mit einer geraden Anzahl Kohlenstoffatome wahrscheinlich ist.

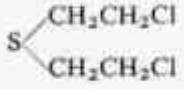
Die Spaltungsreaktionen der C–Cl-Bindung in halogenierten Thioäthern sind überwiegend S_N1-Reaktionen. Unter günstigen Bedingungen erfolgen sie nach



(9.25)

Nach diesem Mechanismus ist der Verlauf der Reaktionen mit nukleophilen Reagenzien möglich. Am günstigsten verlaufen die Reaktionen bei Erhöhung der Polarität der C–Cl-Bindung, etwa durch eine geeignete Substitution auf der Chloralkylkette oder durch Reaktionen mit einem elektrophilen Reagens unter Bildung einer Oniumverbindung.
Die Brom- und Jodderivate sind reaktionsfreudiger als die Chlorthioäther. Von allen sind die Fluorthioäther am beständigsten.
Neben der Substitution der Halogenatome sind außerdem Eliminierungen zu erwarten.

9.2.3. Bis-(2-chloräthyl)-thioäther



(9.26)

Andere chemische Bezeichnungen: 2,2′-Dichlordiäthylthioäther, 2,2′-Dichlordiäthylsulfid, β,β'-Dichlordiäthylsulfid, 1-Chlor-2-(2-chloräthylthio)-äthan
Übliche Abkürzungen:
(D) Schwefelyperit, Yperit, Lost, Gelbkreuz, Senfgas
(USA) H, HD, früher HS, G.34 und M.0 (im 1. Weltkrieg), mustard, mustardgas
(F) Yperite, Yc, Yt

In der Nacht vom 12. zum 13. Juli 1917 kam von deutscher Seite der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther unter der Deckbezeichnung «Lost» in der Flandernschlacht bei Ypern zum Einsatz.
Der von Meyer 1886 rein dargestellte Bis-(2-chloräthyl)-thioäther war bereits vor ihm von anderen Chemikern hergestellt worden, 1882 in Frankreich durch Despretz, 1860 in England durch Guthrie und in Deutschland durch Niemann. Sie erhielten die Verbindung durch Ein-

wirken von Äthen auf Schwefelmonochlorid bzw. -dichlorid. Bereits GUTHRIE und NIEMANN erkannten die physiologische Wirksamkeit dieser Verbindung, obwohl sie sie nur unrein erhielten. Beide wiesen auf die blasenziehende Wirkung der Flüssigkeit und ihrer Dämpfe hin. 1891 berichtet der deutsche Augenarzt LEBER über die von ihm mit dieser Verbindung durchgeführten Versuche an Augen und über die dabei entstandenen Entzündungen.
Kurz vor dem ersten Weltkrieg untersuchte der Engländer CLARKE, ein Schüler FISCHERS, im chemischen Institut der Berliner Universität mit dem von ihm selbst dargestellten Bis-(2-chloräthyl)-thioäther einige Reaktionen dieser Verbindung.
Seitdem das militärische Interesse am Schwefelyperit bekannt geworden ist, ist es Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Dieser Kampfstoff wurde während des zweiten Weltkriegs von allen kriegführenden Mächten in großen Mengen bereitgestellt. Obwohl gegenwärtig wirksamere Kampfstoffe bekannt sind, hat das Schwefelyperit an seiner militärischen Bedeutung nichts verloren. Es gehört zur strukturmäßigen Bewaffnung imperialistischer Armeen.

9.2.3.1. Physikalische Eigenschaften

Im reinen Zustand ist der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther eine farb- und geruchlose, ölige Flüssigkeit, die durch Verunreinigungen bei technischen Produkten gelb bis dunkelbraun gefärbt ist und einen charakteristischen süßlichen Geruch hat. Unterhalb ihres Erstarrungspunktes (13,5 °C) kristallisiert sie zu langen, farblosen rhombischen Kristallen. Durch Präzisionsmessungen wurde der Schmelzpunkt mit 14,44 °C bzw. mit 14,45 °C festgestellt. Allgemein schwanken die Angaben zwischen 14,1 °C und 14,5 °C. Das technische Schwefelyperit erstarrt bei Temperaturen um 5 bis 10 °C.
Durch Erhitzen bis zur Siedetemperatur (um 217 °C) zersetzt sich der Thioäther unter Bildung übelriechender, teils an Senf und Knoblauch erinnernde Zersetzungsprodukte. Bei der Anwendung des Kampfstoffs nach der Detonationsmethode treten derartige Gerüche auf, wenn auch nicht so stark.
Die USA-Armee gibt für ihre strukturmäßigen Yperitarten an:

Tabelle 9.1

	Symbol	Fp	Kp_{760}	Farbe
		°C	°C	
destilliertes Yperit	HD	14,4	217,8	farblos-gelblich
Yperit	H	8,85	204	dunkel

Das Schwefelyperit ist spezifisch schwerer als Wasser. Wegen seiner Oberflächenaktivität setzt es die Oberflächenspannung des Wassers herab. Ein kleiner Teil des Yperits breitet sich als monomolekularer Film (Oberflächenfilm) auf der Wasser-

Tabelle 9.2. Physikalische Angaben über Schwefelyperit

F	°C	14,44
Fp	°C	13,5
Kp_{760}	°C	216 ... 218
Kp_{15}	°C	107
Kp_1	°C	54 ... 55
p_s		Tabelle 9.3
C_{max}		Tabelle 9.3
Dampfdichte		5,5
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,2741
η bei 20 °C	cP	4,50
Löslichkeit in:		
– Wasser	$g \cdot l^{-1}$	0,3 (0 °C); 0,7 (10 °C); 0,8 (20 °C)
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich
– KS		leicht löslich

oberfläche aus. Durch Zusätze von oberflächenaktiven Stoffen zum Yperit kann die Ausbreitung vergrößert werden, so erhöht sich z.B. durch den Zusatz von 1% eines hochmolekularen Amins, wie $C_{22}H_{38}O_2NH_2$, die Verteilung des Schwefelyperits auf Wasser um 39%.

Der Dampfdruck des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers ist gering. Für den Temperaturbereich von 0 bis 40 °C läßt er sich berechnen (in Torr) nach:

$$\lg p = 8{,}3937 - \frac{2734{,}5}{T}$$

In Tabelle 9.3 sind die Dampfdruckwerte mit den entsprechenden Sättigungskonzentrationen angegeben. Bent und andere ermittelten mit sehr reinem Bis-(2-chloräthyl)-thioäther die Dampfdruckgleichung

$$\lg p = 9{,}4819 - \frac{3117{,}2}{T}$$

die, wie Tabelle 9.3 zeigt, niedrigere Werte liefert. Oberhalb 40 °C ist $\lg p$ keine lineare Funktion von $1/T$ mehr. Er läßt sich bis zu 140 °C berechnen nach

$$\lg p = 38{,}525 - \frac{4500}{T} - 9{,}86 \lg T$$

Die Sättigungskonzentration von etwa 0,6 $mg \cdot l^{-1}$ bei 20 °C weist auf eine lange Seßhaftigkeit des Kampfstoffs hin. Die Wirkungsdauer im Gelände bei 10 °C, mäßigem Wind und regnerischem Wetter beträgt 12 bis 48 h. Sie kann bei sonnigem Wetter und leichter Brise bei 15 °C von 2 bis zu 7 Tagen anhalten. Amerikanische Vorschriften

Temperatur	Dampfdruck		Sättigungs-konzentration
°C	Torr		$mg \cdot l^{-1}$
	nach MUMFORD	nach BENT	nach VEDDER
−20	0,00017		
−10	0,010		
0	0,024	0,012	0,025
5	0,036	0,019	0,278
10	0,054	0,03	0,315
15	0,079	0,045	0,401
20	0,115	0,069	0,625
25	0,165	0,105	0,958
30	0,23	0,150	1,443
35		0,222	2,135
40		0,450	3,660

Tabelle 9.3
Dampfdrücke und Sättigungskonzentrationen des Bis-(2-chloräthyl-thioäthers

untersagen bei normalen Außentemperaturen das Betreten eines mit 10 bis 50 $g \cdot m^{-2}$ vergifteten Geländes (Wiese oder ähnliches) ohne Schutzbekleidung vor Ablauf des ersten Tages nach der Vergiftung. Waldgelände darf nach dem vierten Tag mit aufgesetzter Schutzmaske für 2 h betreten werden. Bei −10 °C und schneebedeckter Erdoberfläche muß mit einer Seßhaftigkeit von 2 bis 8 Wochen gerechnet werden.
Bei tiefen Temperaturen kann das Yperit auf Oberflächen kristallin auftreten. Die nadelförmig erscheinenden Kristalle erkennt man auf Schnee nicht.
Mit steigender Lufttemperatur und Windgeschwindigkeit verringert sich die Seßhaftigkeit von Yperit; gegenüber 5 °C ist sie bei 20 °C um 2- bis 3mal geringer, und bei Windgeschwindigkeiten um 6 $m \cdot s^{-1}$ beträgt sie nur etwa $^1/_4$ derjenigen bei Windstille.
Mit steigender Lufttemperatur erhöht sich in der Atmosphäre die Konzentration an Yperitdämpfen. An heißen Tagen ohne Luftbewegung entwickelt sich bei normaler Vergiftungsdichte im vergifteten Raum fast das 50fache der mittleren letalen Konzentration. Bei Windgeschwindigkeiten um 2 $m \cdot s^{-1}$ und einer Vergiftungsdichte von etwa 5 $g \cdot m^{-1}$ sind die Yperitdämpfe noch 3 bis 4 h im offenen Gelände wirksam. Unterhalb 4 °C oder bei Windgeschwindigkeiten über 8 $m \cdot s^{-2}$ ist die Konzentration der Yperitdämpfe so gering, daß sie kaum wirksam wird.

Zur Verlängerung der Seßhaftigkeit und zur Verbesserung der Haftfähigkeit erhöht man die Viskosität des Yperits. Das sogenannte Zähyperit läßt sich schwerer entgiften. Eine Entgiftung mit wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten ist kaum noch möglich. Der natürliche Entgiftungsprozeß verläuft sehr langsam, und die Gefahr einer Vergiftung durch den Kontakt mit dem Kampfstoff besteht für längere Zeit.
In den USA erhöht man die Viskosität des Yperits noch, um es aus Flugzeugabsprühgeräten

verteilen zu können. Normales Yperit würde beim Absprühen von schnellfliegenden Flugzeugen zu schnell verdampfen und nicht als Tropfen zur Erde gelangen.
Zur Erhöhung der Viskosität finden verschiedene Polymere Verwendung, unter anderem Polyakrylsäuremethylester mit Molekülmassen von 40000 bis 50000. Sie werden dem Yperit zu etwa 4 bis 8% zugesetzt. Die Viskositäten liegen zwischen 30 und 600 cP. Hochviskoses Yperit läßt sich noch aus größeren Höhen absprühen. Die Tropfenform bleibt erhalten, und unter Umständen kann das Absprühen von der Erde aus nicht beobachtet werden. Die USA-Luftstreitkräfte verwenden unter anderem einen Verdicker mit der Bezeichnung UCON 75-M-50000, der auch für Sarin vorgesehen ist.
Mit größeren Verdickerzusätzen bilden sich unelastische Gemische. Werden diese in Granaten und Bomben angewandt, so ist in diesen Anwendungsmitteln das Verhältnis Sprengstoff: Kampfstoff zugunsten des Sprengstoffs verändert. Die Viskosität verringert sich durch das bei der Korrosion gebildete Eisen(II)-chlorid und kann ihren ursprünglichen Wert erreichen. Durch die Zugabe geeigneter Korrosionsinhibitoren wird dem entgegengewirkt.

Das Schwefelyperit löst sich praktisch nicht in Wasser. Es löst sich gut in den meisten organischen Lösungsmitteln, z. B. in Halogenalkanen, Benzol, Chlorbenzol und in anderen chemischen Kampfstoffen. Löslich ist es auch in pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten.
In absolutem Äthanol löst sich oberhalb 16 °C das Schwefelyperit zu fast 100%, 92%igem Äthanol dagegen kaum zu 25%. Begrenzt mischbar ist es mit Petroleum bzw. mit Dieselöl und Benzin. Mit diesen Lösungsmitteln bilden sich Mischungslücken. Die kritische Lösungstemperatur für Petroleum-Schwefelyperit-Gemische liegt bei etwa 30 °C. Die Tabelle 9.4 läßt erkennen, daß die Löslichkeit bei Petroleum und Benzin mit fallender Temperatur abnimmt. Bei niedrigen Temperaturen eignen sich zum Lösen von Schwefelyperit die niedrigsiedenden Erdölfraktionen am besten. In der Kampfstoffanalytik verwendet man deshalb gern Leichtbenzin oder Petroläther als Extraktionsmittel für Yperitproben.

Tabelle 9.4
Die Löslichkeit von Schwefelyperit in Petroleum und Benzin

Temperatur in °C	Petroleum in Vol.-%	Benzin in Vol.-%
−10	<3	<4
− 5	4	5
0	6	7
5	10	14
10	21	77
15	28	in jedem
20	38	Verhältnis
30	in jedem Verhältnis	

Lösungsmittelzusatz in %	Erstarrungspunkt in °C		
	Tetrachloräthan	Chlorbenzol	Chlorpikrin
10	9,8	8,4	9,8
20	6,6	6,4	6,3
30	3,1	−1,0	2,6

Tabelle 9.5
Erstarrungspunkte einiger Schwefelyperitgemische

Zur Erniedrigung der Erstarrungstemperatur vom Schwefelyperit wurden ihm schon im ersten Weltkrieg organische Lösungsmittel beigemischt. Dadurch war eine Anwendung bei Außentemperaturen, die unter der Schmelztemperatur lagen, möglich. Verwendet wurden dazu Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol und Tetrachlormethan. Der Gehalt an organischen Lösungsmitteln betrug bis zu 25%. In Tabelle 9.5 sind einige solcher Gemische und ihre Erstarrungstemperaturen angegeben.
Mit einigen Kampfstoffen mischt sich das Schwefelyperit unbegrenzt. Es sind Mischungen mit Diphosgen, Chlorpikrin, Alkyldichlorarsinen, z.B. Lewisit und phosphororganische Kampfstoffe, wie Sarin, Soman oder DFP, möglich. Während des zweiten Weltkriegs besaß die faschistische deutsche Armee ein Gemisch aus Schwefelyperit und dem sogenannten Sauerstoffyperit; das «Winterlost» war eine Mischung von Schwefelyperit mit Phenyldichlorarsin bzw. mit dem sogenannten Arsinöl (s. Abschn. 9.4.4.). Aus Großbritannien wurden Schwefelyperit-DFP-Gemische (vgl. Tabelle 9.6) bekannt.

Schwefelyperit dringt sehr schnell in verschiedene Materialien und Werkstoffe ein. Als Flüssigkeit dringt es ebenfalls sehr schnell durch Textilien, Leder, Pappe und dünnen Gummi. Poröse, nichthomogene Materialien wie Ziegel und Beton, unbearbeitetes Holz, alte und rissige Ölanstriche nehmen den Kampfstoff schnell auf. Er breitet sich auf Werkstoffen mit homogenen Flächen wie Glas, glasierte Ziegel und Fliesen aus.
Das Schwefelyperit behält nach dem Ein- und Durchdringen der Materialien seine Kampfstoffeigenschaften. Noch nach längerer Zeit der Begiftung solcher Materialien kann es zu Vergiftungen kommen, indem der Kampfstoff herausdiffundiert und verdampft. Diese Gefahr besteht selbst noch nach einer Entgiftung der Oberflächen dieser Materialien, sofern das Entgiftungsmittel nicht in die Materialien eindringen konnte. Vergiftungen auf diesem Wege waren im ersten und nach dem zweiten Weltkrieg bei der Beseitigung von Trümmern in ehemaligen deutschen Kampfstoffmunitionsanstalten und -fabriken sehr häufig.

Tabelle 9.6 Erstarrungspunkte von Schwefelyperit-DFP-Gemischen

DFP	%	9,5	24	34,3	45,5	57,2	69	77	87
Fp	°C	8,9	4,8	2,1	−3,3	−7,5	−15	−22	−36

Zu den Materialien, die das Yperit schon in Millimeterstärke für Stunden und Tage zurückhalten, zählen einige Neoprentypen und Polymere, wie Polyvinylalkohol, Oppanol, Polyäthylen, Polytetrafluoräthylen und Thiokol. Solche Materialien benutzt man zur Herstellung von Stoffen, die zur Konfektionierung der persönlichen Schutzausrüstung oder zur Auskleidung bzw. als Zwischenschichten von Kampfstoffzisternen oder -containern dienen.

Verschiedene Armeen imprägnieren zum Schutz vor Yperit und anderen Kampfstoffen Uniformen und Textilien. Imprägnierte Gewebe halten eine gewisse Zeit den Kampfstoff zurück und übernehmen die Funktion einer Schutzbekleidung gegen den flüssigen Kampfstoff. Durch Imprägnierung mit Natriumsalzen der Alginsäure, die in Wasser mit Kupfer- oder Zinksalzen gelöst wurden, kann Baumwollgewebe gegenüber Schwefelyperit und ähnlichen Kampfstoffen undurchlässig gemacht werden. Das so imprägnierte Gewebe wird nach der Trocknung noch mit einer wäßrigen Dispersion eines Mischpolymerisats aus Akrylsäuremethyl- und Äthylester nachbehandelt.
In den USA benutzt man zur Imprägnierung unter anderem Harnstoffderivate wie den sym.-N,N-Dichlor-bis-(2,4,6-trichlorphenyl)-harnstoff (s. Abschn. 10.2.3.2.), der mit Natriumazetat als chlorwasserstoffbindendes Mittel verarbeitet wird. Weitere Empfehlungen sehen wäßrige Dispersionen des N,N'-Diphenyl-N'-chlor-N'-(2,6-dimethylphenyl)-harnstoffs vor. Als Dispersionsmittel dient Polyvinylalkohol.
Andere Imprägnierungsverfahren gingen von den Oxydations- und Polymerisationsprodukten ungesättigter Karbonsäuren wie Leinöl, Holzöl und Kunstharzen aus; auch Gelantinezwischenlagen werden benutzt.
Als weitere Imprägnierungsmittel sind unter anderen bekannt: Kaseinglyzerin, Gelatineglyzerin, Kaseinpolybutene, Leimglyzerin, Kondensationsprodukte mehrwertiger Alkohole mit einer mehrwertigen organischen Säure (Adipinsäure, Glyzerin oder Glykol). Sie können sowohl zur Imprägnierung von Textilien als auch zur Herstellung von Schutzumhängen aus Papier zum einmaligen Gebrauch dienen. Nach der Imprägnierung werden sie mit entsprechenden Härtungsmitteln stabilisiert und fixiert.

9.2.3.2. Chemische Eigenschaften

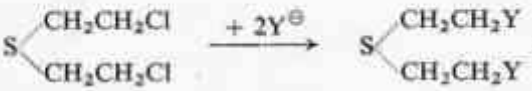
Der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther ist sehr beständig. Oberhalb 170 °C erfolgt die Zersetzung in unangenehm riechende, giftige Zersetzungsprodukte unterschiedlicher Zusammensetzungen. Die Thermolyse ist oberhalb 500 °C vollständig. Bei kurzfristigen Erwärmungen, auch oberhalb 300 °C, tritt kaum eine Zersetzung ein. Schwefelyperit gilt als detonationsbeständig. Die auf dem Gebiet der DDR nach dem zweiten Weltkrieg vorgefundenen Yperitbestände der faschistischen Armee wurden durch Thermolyse in einer dazu konzipierten Anlage vernichtet.
Bei gewöhnlichen Temperaturen verhalten sich Metalle gegenüber Schwefelyperit indifferent. Blei, Zink, Eisen, Stahl, Aluminium und Messing werden nicht korrodiert. Yperit greift Eisen und Stahl bei höheren Temperaturen an.
Korrosion an Eisen und Stahl tritt bei unreinem Yperit, das meist noch Wasser und

Chlorwasserstoff enthält, auf. Die Korrosion wird durch die Bildung der Eisensalze gefördert. Bei der Korrosion bilden sich Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Äthen und andere Zersetzungsprodukte. In geschlossenen Behältnissen wie in Granaten, Bomben und Containern kann es dadurch zu einem beträchtlichen Druckanstieg kommen.

Zur Stabilisierung während der Lagerung setzt man dem Yperit Korrosionsinhibitoren zu, z.B. Tetraalkylammoniumhalogenide (Tetramethylammoniumbromid), Hexamethylentetramin, Pyridin, Pikolin und Chinolin.

Nukleophile Reaktionen

Die Chloräthylgruppe des Schwefelyperits geht wegen der positiven Partialladung des β-Kohlenstoffatoms mit nukleophilen Reagenzien in Reaktionen ein, die zum Austausch der Chloratome führen.

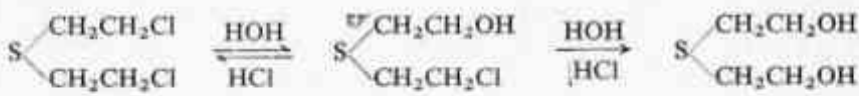


(9.27)

Unter bestimmten Reaktionsbedingungen sind sie von Eliminierungsreaktionen begleitet, die bei Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln die Hauptreaktionen sein können.
Für die Entgiftung sind nukleophile Reaktionen in nichtwäßrigen Medien günstiger als in wäßrigen. In wäßrigen Medien sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der allgemein üblichen nukleophilen Entgiftungsmittel zu gering. Reaktionen mit starken Nukleophilen nutzt man analytisch, zur Entgiftung in Laboren oder als behelfsmäßige Entgiftungsmittel. Die Hydrolyse ist ein typisches Beispiel einer nukleophilen Reaktion des Schwefelyperits.

Hydrolyse

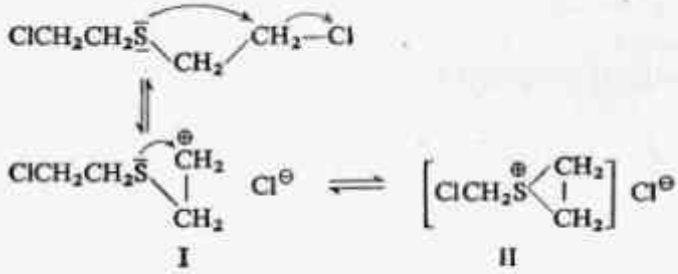
In seinen wäßrigen Lösungen wird der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther in zwei Stufen unter Bildung des ungiftigen Bis-(2-hydroxyäthyl)-thioäthers hydrolysiert nach



(9.28)

Bei überschüssiger Chlorwasserstoffsäure ist die Reaktion in der ersten Stufe reversibel.
Kinetische Untersuchungen der Hydrolyse und von Reaktionen in wäßrigen Lösungen ergaben, daß die Ionisierung des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers durch eine Wechselwirkung mit dem Wassermolekül bedingt ist. In der ersten Stufe der Reaktion bewirkt ein Nachbargruppeneffekt die Bildung eines dreigliedrigen Äthylensulfoniumringes

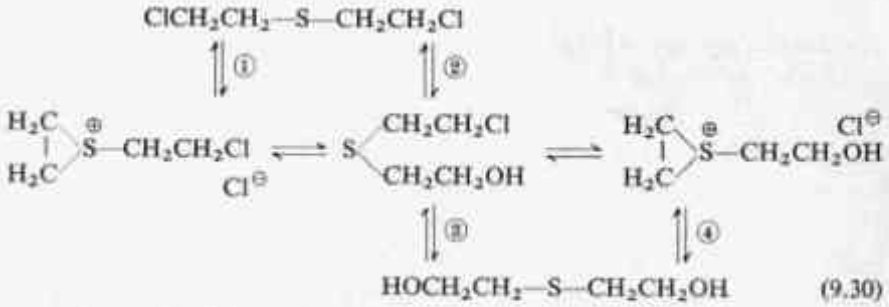
aus einer Chloräthylgruppe. Das setzt die Entstehung eines Karboniumions und damit die Spaltung der C–Cl-Bindung voraus.



(9.29)

I II

Die intermediären zyklischen Sulfoniumkationen besitzen mit der $^{\oplus}$S–C-Bindung ein stark polares Reaktionszentrum, das die weitere Reaktivität bestimmt und wodurch die Reaktion mit Wasser möglich wird.
Schematisch laufen folgende Reaktionen ab:



(9.30)

Die Reaktionen ① und ②, ③ und ④ verlaufen vermutlich unabhängig voneinander. Der langsamste Schritt der Hydrolyse besteht bei der Bildung der beiden Sulfoniumionen. Obwohl die Folgereaktionen schneller verlaufen, wird die Hydrolysegeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Ionisierung bestimmt.
Die Bildung von Dimerisationsprodukten aus dem nicht hydrolysierten Bis-(2-chloräthyl)-thioäther mit den Hydrolyseprodukten bzw. die Dimerisation zwischen den

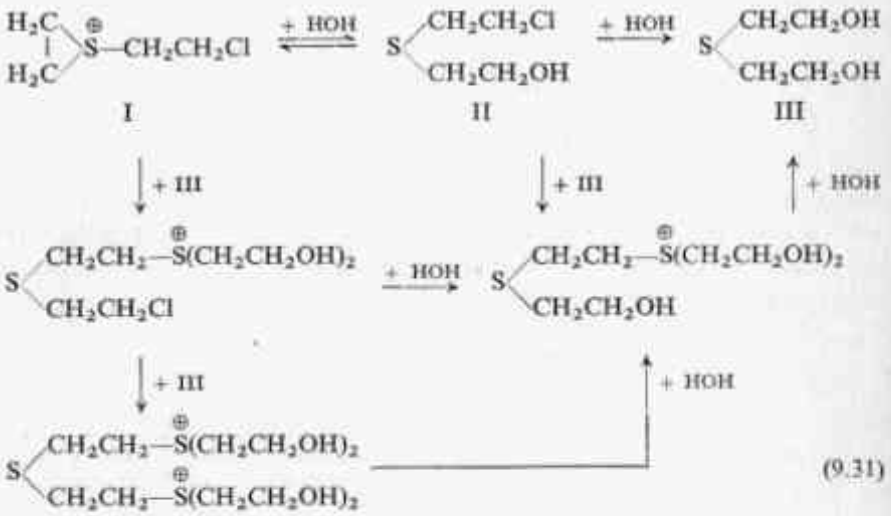
Tabelle 9.7
Hydrolyse des S-Yperits nach 2 h

Temperatur in °C	Hydrolysiertes Schwefelyperit in %	Nicht-hydrolysiertes Schwefelyperit in mg · l^{-1}
0,6	41	197[1])
10,0	78	154[1])
15,0	85	120[1])
20,5	–	10

[1]) Extrapolation.

Hydrolyseprodukten geht auf die Bildung der tertiären Sulfoniumverbindungen zurück. Diese Produkte hydrolysieren bzw. zerfallen mehr oder weniger zum Endhydrolyseprodukt, dem Bis-(2-hydroxyäthyl)-thioäther. Einige der Zwischenverbindungen wurden isoliert dargestellt.

Der Hydrolyseverlauf ist schematisch wie folgt



(9.31)

Die Verbindung I + III ist in einer wäßrigen S-Yperit-Lösung (1 : 50) nach der vollständigen Hydrolyse zu 22% enthalten.

Die Angaben über die Hydrolysezeiten sind sehr unterschiedlich. Eine gesättigte wäßrige Lösung (0,08%) soll bei 15 °C nach 2 h völlig hydrolysiert sein. Nach anderen Angaben sind es 85%. Wäßrige Lösungen, die noch etwa 15% nichthydrolysiertes Yperit enthalten, sollen nicht mehr hautschädigend wirken. Tabelle 9.7 gibt einige Werte (nach HOPKINS) für die Hydrolyse einer gesättigten wäßrigen Schwefelyperitlösung nach 2 h bei verschiedenen Temperaturen an.

In Tabelle 9.8 sind die Geschwindigkeitskonstanten und die Zeiten für die vollständige Hydrolyse gesättigter Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgeführt.

Die Tabellen 9.7 und 9.8 zeigen, daß sich die Hydrolysegeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur beschleunigt. Wasser, das geringe Schwefelyperitmengen ($\approx 1\%$) enthält, läßt sich durch 15minütiges Kochen entgiften. Bei Temperaturen unter 0 °C dauert die Hydrolyse einige Tage. Stärker vergiftetes Wasser muß den üblichen Entgiftungs- und Wasseraufbereitungsverfahren unterzogen werden.

Die Toleranzgrenze für mit Yperit vergiftetes Wasser beträgt 1 mg Yperit/l. Ein solches Wasser kann eine Woche lang genossen werden. In der Atmosphäre nimmt die Yperitkonzentration durch Hydrolyse nach einem Tag gegenüber der Ausgangskonzentration um etwa eine Zehnerpotenz ab.

Wasser wird durch Schwefelyperit auf lange Zeit vergiftet. Durch seine geringe Löslichkeit diffundiert das nichtgelöste Yperit an Stelle des hydrolysierten laufend in das Was-

Tabelle 9.8
Geschwindigkeitskonstanten und Zeiten der Yperithydrolyse

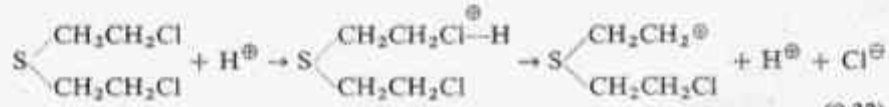
Temperatur in °C	k in min^{-1}	Zeit der 99%igen Hydrolyse in min
0	0,0055	840
10	0,016	300
20	0,044	110
30	0,118	40
40	0,26	15
50	0,65	etwa 4

ser hinein. Die Erfahrungen nach dem zweiten Weltkrieg bewiesen, daß der im oder unter Wasser befindliche Kampfstoff über Jahre hinaus wirksam bleibt, wenn das Wasser nicht oder kaum bewegt wird.

Weil der Kampfstoff praktisch unlöslich ist, findet die Hydrolyse nur unmittelbar an der Phasengrenzfläche statt. Fehlt dabei die Turbulenz, so kommt es (besonders bei technischen und technisch-reinen Produkten) durch Nebenreaktionen mit Verunreinigungen und durch Dimerisation zur Bildung einer dritten Phase, in der sich das Schwefelyperit kaum löst und die das Schwefelyperit vor der weiteren Hydrolyse abschirmt und es faktisch «konserviert».

Vollständig verläuft die Yperithydrolyse bei großem Wasserüberschuß, Turbulenz und Wärme. Mit geeigneten Emulgatoren wird die Hydrolyse gefördert. Geeignet sind unter anderem die nicht ionogenen oberflächenaktiv wirkenden Polyglykoläther. Zugesetzt verdoppeln sie die Hydrolysegeschwindigkeit. Obwohl durch Alkoholzusätze homogene Mischungen herstellbar sind, verlangsamt sich die Yperithydrolyse durch die Abnahme der Polarität des Lösungsmittelgemischs. Nach MOHLER ist die Hydrolysegeschwindigkeit in 90%igem Äthanol für Yperit unmeßbar klein, in 50%igem Äthanol beträgt sie bei 20 °C 0,004 min^{-1}, in 50%igem Methanol 0,013 min^{-1}.

Die Hydrolyse des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers ist von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Sie wird im basischen Medium gefördert. Im sauren Medium kommt es zu rückläufigen Reaktionen, obwohl sich mit den Wasserstoffionen protonisierte Zwischenprodukte bilden (BENEŠ, SMOLKA), in denen



(9.32)

die C-Cl-Bindung polarer als in der Ausgangsverbindung ist. Für die Hydrolyse hat diese Säurekatalyse keine Bedeutung. Bei anderen S_N-Reaktionen des Schwefelyperits spielt sie eine Rolle, z. B. mit Thiosulfationen in schwefelsaurer Lösung.

Durch Hydroxidionen verlagert sich das Hydrolysegleichgewicht nach rechts. Mit überschüssigen Alkalien verläuft die Reaktion nach

$$S(CH_2CH_2Cl)_2 \xrightarrow[-\,2Cl^{\ominus}]{+\,2HO^{\ominus}} S(CH_2CH_2OH)_2 \qquad (9.33)$$

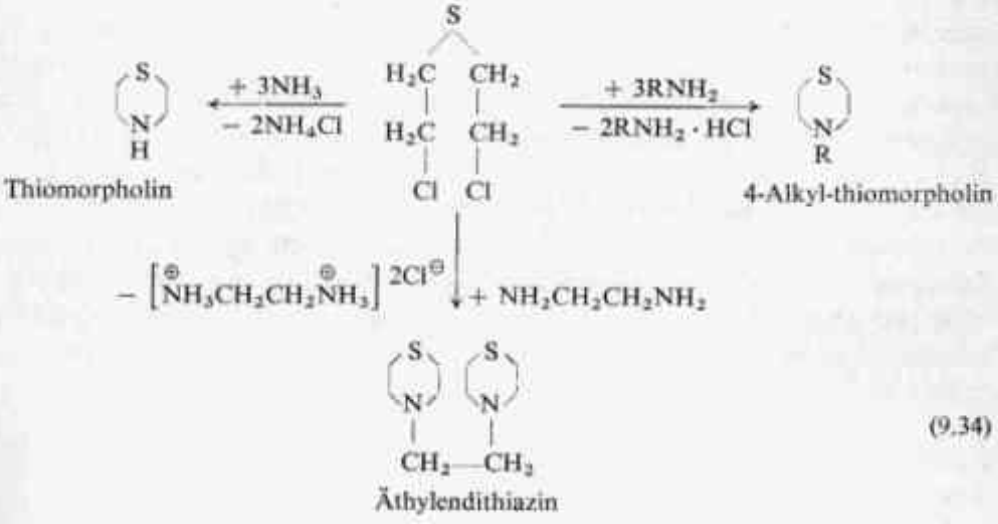
Im alkalischen Medium ist die Hydrolysegeschwindigkeit etwa um 20% schneller als im neutralen oder schwach sauren Medium. Da diese Reaktion erst bei höheren Temperaturen in angemessen kurzer Zeit quantitativ abläuft, eignen sich Alkalihydroxidlösungen nicht zur Entgiftung von Schwefelyperit.

Reaktionen mit Stickstoffbasen

Unter bestimmten Reaktionsbedingungen reagiert der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther unter Substitution der Halogenatome mit Stickstoffbasen. Mit Ammoniak und primären Aminen bilden sich 6-Ring-Verbindungen. Mit sekundären und tertiären Aminen tritt keine Zyklisierung ein.

Die Reaktion mit Ammoniak ist bei Temperaturen über 150 °C sehr langsam. Unter Druck bildet sich schon bei Temperaturen um 60 °C das Thiomorpholin (Tetrahydro-1,4-thiazin) eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

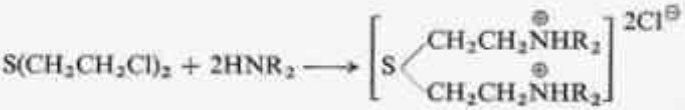
Mit primären Aminen verläuft die Reaktion unter normalen Bedingungen in alkoholischen Lösungen analog zu den 4-Alkylthiomorpholinen (4-Alkyl-tetrahydro-1,4-thiazine). Bei aliphatischen Aminen entstehen farblose Flüssigkeiten.



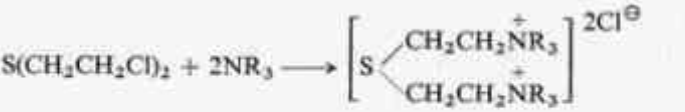
(9.34)

Mit aliphatischen Polyaminen bilden sich die entsprechenden Polythiazine; so reagiert das Schwefelyperit mit Äthylendiamin, wenn auch sehr langsam, zum Äthylendithiazin. Bei der Umsetzung mit sekundären und tertiären Aminen entstehen die quartären

Ammoniumverbindungen der Bis-(2,N,N-dialkylaminoäthyl)-thioäther bzw. die Bis-(2,N,N,N-trialkylammoniumäthyl)-thioäther.



(9.35)

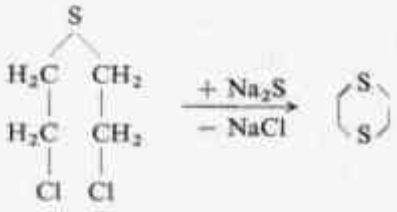


(9.36)

Diese Verbindungen sind physiologisch wirksam. Da die Reaktionen zu langsam verlaufen, kommen sie als Entgiftungsreaktionen nicht in Betracht.

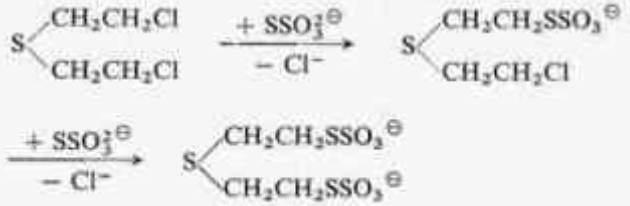
Weitere Substitutionsreaktionen

Mit wäßrigen oder besser mit alkoholischen Alkalisulfidlösungen reagiert der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther leicht unter Bildung des zyklischen Dithioäthers 1,4-Dithian, einer ungiftigen kristallinen Verbindung (Fp 112 °C).



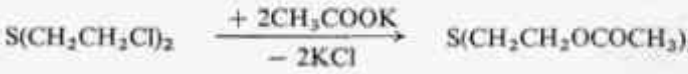
(9.37)

Durch Oxydationsmittel wird das Dithian zum Sulfon oxydiert.
Thiosulfationen substituieren stufenweise die Chloratome. Diese Reaktion wird durch Wasserstoffionen katalytisch gefördert. Da sie quantitativ verläuft, benutzt man sie zur Reinheitskontrolle in Yperitfabriken.



(9.38)

Analog reagieren auch die Alkalisalze niederer Karbonsäuren mit dem Bis-(2-chloräthyl)-thioäther, z. B. Kaliumazetat.



(9.39)

Die Halogenatome sind durch Organophosphorreste substituierbar. Bei der Reaktion des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers mit Dialkylphosphiten erhält man in toluolischer Lösung bei 106 °C Verbindungen vom Typ

$$(RO)_2P(O)-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-P(O)(OR)_2 \qquad (9.40)$$

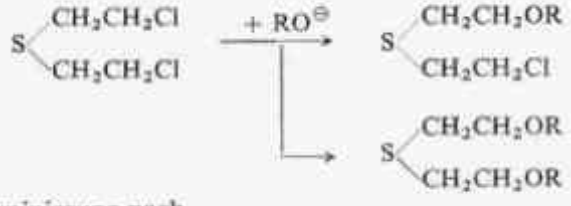
Es sind hochsiedende, thermisch beständige Flüssigkeiten.

Eine für die Hautentgiftung interessante Reaktion ist die von BRUERE und BOUCHEREAU vorgeschlagene Beeinflussung der Hydrolyse des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers mit Hexamethylentetramin. Durch den bei der Hydrolyse frei werdenden Chlorwasserstoff wird aus dem Hexamethylentetramin Methanal frei gesetzt, das auf Grund seiner eiweißhärtenden Wirkung zur Lokalisierung und zur besseren Heilungstendenz von Yperitverletzungen auf der Haut beiträgt.
Summarisch ergibt sich folgender Reaktionsverlauf

$$2S(CH_2CH_2Cl)_2 + 10H_2O + (CH_2)_6N_4 \rightarrow 2S(CH_2CH_2OH)_2 + 4NH_4Cl + 6HCHO \qquad (9.41)$$

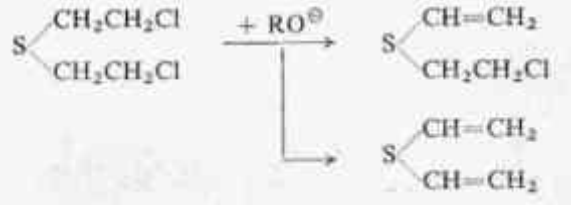
Reaktionen mit Alkalialkoholaten

Mit Alkalialkoholaten reagiert der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther relativ schnell in alkoholischen oder anderen geeigneten nichtwäßrigen Lösungen. Die Reaktionsprodukte sind ungiftig. Man nutzt diese Reaktionen zur Entgiftung von Schwefelyperit unter anderem auch in Gemischen mit anderen Basen, in sogenannten universell wirkenden Entgiftungsmittelsystemen. Die C-Cl-Bindung wird in nichtwäßrigen Alkoholatlösungen sehr schnell gespalten, dabei werden die Halogenatome durch die Alkoxidionen substituiert. Neben Substitutionsreaktionen sind Eliminierungen zu erwarten. Welcher Anteil an Reaktionen überwiegt, ist von der Alkoholatkonzentration abhängig. Das Verhältnis von Eliminierung zur Substitution ist nur qualitativ abschätzbar.
Die Substitution der Halogenatome durch Alkoxidionen verläuft analog der WILLIAMSON-Synthese für Äther.



(9.42)

Bei der Eliminierung nach



(9.43)

wird ein Proton durch das Alkoxidion vom Yperitmolekül abgelöst. Entscheidend dafür ist die Basizität der Alkoxidionen.
Neben den Äthylationen kommen vor allem die von Amino- und Ätheralkoholen in Betracht, wobei es sich sowohl um Kalium-, Natrium- oder Lithiumalkoholate handeln kann.
Bei den Reaktionen mit Alkoholaten bildet sich bei der Substitution als Endprodukt der Bis-(2-alkoxyäthyl)-thioäther, bei der Eliminierung der Diäthenylthioäther (Divinylthioäther). Außerdem kann sich ein teilweiser eliminierter Äther-Thioäther bilden, z. B. mit Natriumäthylat das 2-Äthoxyäthylthioäthen.

$$C_2H_5OCH_2CH_2—S—CH=CH_2 \tag{9.44}$$

Finden die Reaktionen in alkoholischen Alkalihydroxidlösungen statt, so verlaufen sie langsamer, dabei kann es zur Substitution eines Halogenatoms durch eine Hydroxidgruppe kommen, wobei sich der 2-Alkoxy-2'-hydroxydiäthylthioäther bildet.

$$HOCH_2CH_2—S—CH_2CH_2OR \tag{9.45}$$

An Stelle der Alkoholate geht der Thioäther mit Thioalkoholaten, Phenolaten und Thiophenolaten in analoge Reaktionen ein, die bedingt für Entgiftungen, aber besonders für analytische Zwecke genutzt werden können. Mit Natriumphenolat bildet sich der Bis-(2-diphenoxyäthyl)-thioäther mit einem Schmelzpunkt von 57 °C.

Elektrophile Reaktionen

Neben den Reaktionen mit Alkalialkoholaten in nichtwäßrigen Lösungen haben Reaktionen mit elektrophilen Reagenzien für die Entgiftung des Schwefelyperits Bedeutung. Alle Reaktionen am zentralen Schwefelatom sind elektrophile. Für die Entgiftung kommen Oxydations- und Chlorierungsreaktionen in Betracht.

Oxydation

Der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther wird durch Oxydationsmittel wie durch Wasserstoffperoxid, Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Chromsäure, Hypochlorite zum Bis-(2-chloräthyl)-sulfoxid und -sulfon oxydiert.

$$S(CH_2CH_2Cl)_2 \xrightarrow{+\,[O]} O=S(CH_2CH_2Cl)_2 \xrightarrow{+\,[O]} O_2S(CH_2CH_2Cl)_2 \tag{9.46}$$

Die Oxydationsprodukte sind giftige Verbindungen. Das Sulfoxid wirkt noch hautschädigend. Trotzdem wird diese Reaktion zur Entgiftung benutzt, weil die Reaktionsprodukte feste, kristalline Substanzen sind, die die Haut nicht resorbiert.
In den Oxydationsprodukten ist die C–Cl-Bindung weniger polar als im Thioäther.

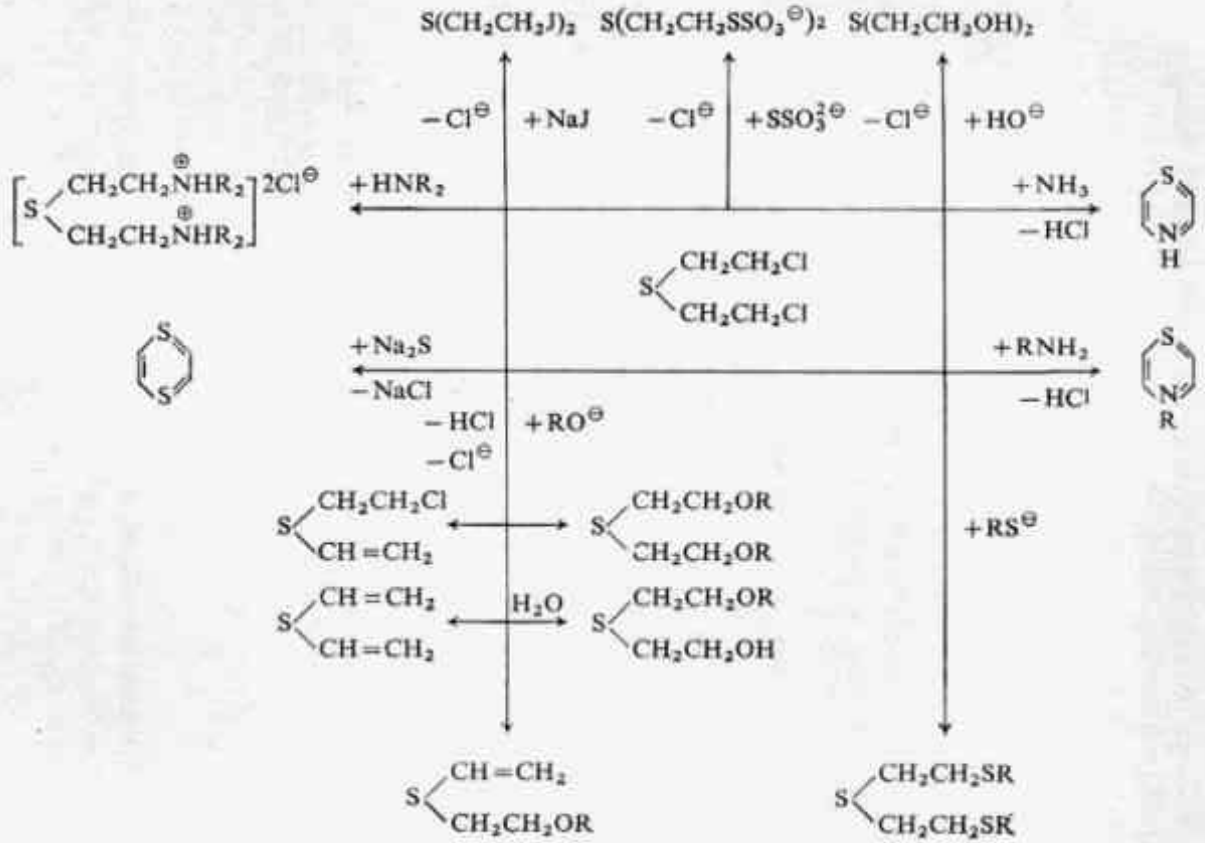
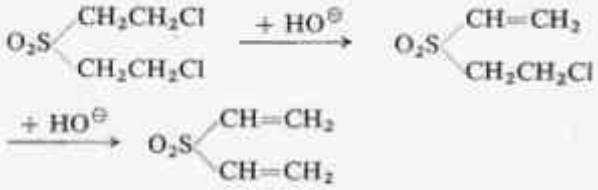


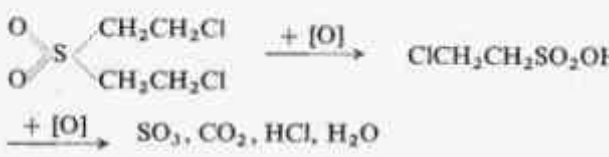
Bild 9.1 Übersicht über ausgewählte Reaktionen des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers mit nukleophilen Reagenzien

Eine Hydrolyse durch Wasser findet nicht mehr statt. Im alkalischen Medium kommt es zu Eliminierungsreaktionen, die beim Sulfoxid schneller als beim Sulfon ablaufen.



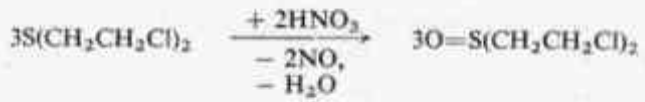
(9.47)

Mit sehr starken oder mit überschüssigen Oxydationsmitteln geht die Oxydation über die Bildung des Sulfoxids und des Sulfons hinaus. Das Thioäthermolekül zerfällt unter Bildung der 2-Chloräthylsulfonsäure und weiter zu Schwefel(VI)-oxid, Chlorwasserstoff, Kohlendioxid und Wasser.



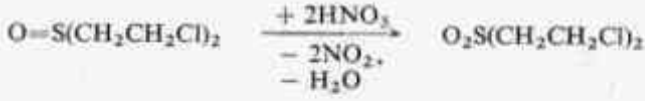
(9.48)

Ein Beispiel ist die Reaktion mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure. Sie oxydiert Schwefelyperit bei etwa 150 °C stark exotherm zum Sulfoxid.



(9.49)

Über aktivierte Übergangsverbindungen bildet sich unter Stickstoff(IV)-oxidentwicklung das Sulfon.



(9.50)

In der Wärme erhält man mit rauchender Salpetersäure die 2-Chloräthylsulfonsäure.

Das reine Bis-(2-chloräthyl)-sulfoxid ist bequem herstellbar durch Eintropfen des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers in konzentrierter Salpetersäure bei 20 °C. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch das Sulfoxid als weißer Niederschlag ab. Aus 60%igem Äthanol erhält man das Sulfoxid als farblose, schuppenförmige Kristalle (F 110 °C).
Reines Bis-(2-chloräthyl)-sulfon erhält man durch Reaktion von Chrom(VI)-oxid mit Bis-(2-chloräthyl)thioäther in Eisessig bei 100 °C (20 min erhitzen). Es hat einen Schmelzpunkt von 55 bis 56 °C.

Als Entgiftungsmittel für Schwefelyperit bevorzugt man Hypochlorite. Sie können in wäßrigen Lösungen das Yperit oxydieren oder chlorieren. Das ist von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Im alkalischen Medium herrschen die Oxydations-

reaktionen vor, im neutralen bzw. sauren die Chlorierungsreaktionen. Grundsätzlich ist der Verbrauch an Hypochlorit immer höher, als für die Oxydation zum Sulfon stöchiometrisch erforderlich wäre. Ursache sind die Chlorierungsreaktionen und andere Nebenreaktionen, besonders solche mit imaginären Zwischenprodukten, bei denen die Hypochloritionen reduziert werden.
In schwach prozentigen alkalischen Kalziumhypochloritlösungen bildet sich das Sulfoxid, das sich auch in größeren Mengen aus dem Reaktionsgemisch isolieren läßt. Es genügt schon ein geringer Hypochloritüberschuß, um das Sulfoxid zum Sulfon zu oxydieren, das wegen des alkalischen Mediums zum Diäthylensulfoxid eliminiert wird.
Durch überschüssiges Hypochlorit wird das Schwefelyperit vollständig gespalten nach

$$S(CH_2CH_2Cl)_2 \xrightarrow{+\ 14[O]} SO_3 + 4CO_2 + 2HCl + 3H_2O \qquad (9.51)$$

Bezogen auf basisches Kalziumhypochlorit ergibt sich summarisch:

$$S(CH_2CH_2Cl)_2 + 7Ca(OCl)_2 + 6Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + 4CaCO_3 + 8CaCl_2 + 10H_2O \qquad (9.52)$$

Trocknes Kalziumhypochlorit bzw. trockene Chlorkalke oxydieren und chlorieren das Schwefelyperit. Die Reaktion mit konzentriertem Yperit ist sehr heftig und verläuft unter Umständen unter Entflammung des nicht umgesetzten Thioäthers. Als Reaktionsprodukte wurden unter anderen isoliert: Chlorwasserstoff, Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Halogenalkane, z. B. das Dichloräthan und Trichlormethan, Chloral und verschiedene Schwefelchloride. Man verwendet deshalb zur Entgiftung grundsätzlich nur Hypochloritlösungen bzw. Aufschlämmungen der Chlorkalke. Die Reaktion ist gemäßigter.

Gesättigte wäßrige Schwefelyperitlösungen lassen sich nach STAMPE und anderen bei 20 °C mit 350 mg Chlor je Liter Wasser entgiften. Das Wasser ist nach der Filtration durch Aktivkohle genießbar.

Chlorierung

Der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther wird mit entsprechenden Chlorierungsmitteln in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen zu verschiedenen Chlorierungsprodukten umgesetzt. Für wäßrige Lösungen eignen sich die Hypochlorite. Meist sah man zur Entgiftung wasserunlösliche Chlorierungsmittel, wie Dichloramin und Sulfurychlorid, vor.
Die Halogenierungsprodukte des Schwefelyperits sind nicht mehr hautschädigend. Mit zunehmender Anzahl der unsymmetrisch in den Äthylgruppen angeordneten Chloratome verlieren diese Verbindungen immer mehr die toxischen Eigenschaften des Yperits.
Bild 9.2 zeigt die wichtigsten Reaktionen, die bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelyperit stattfinden.

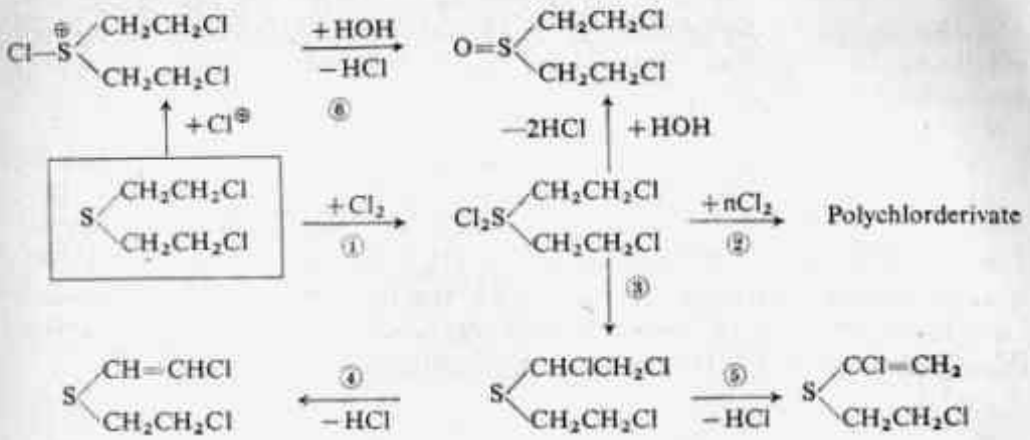
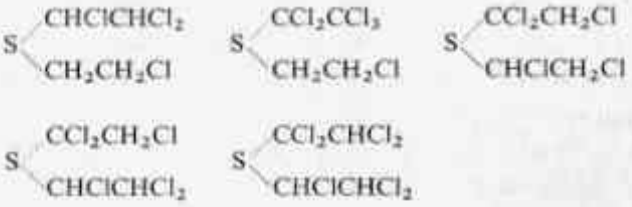


Bild 9.2 Reaktionen zwischen Chlor und Schwefelyperit

Das nach ① gebildete Addukt ist bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig. Es läßt sich als kristallines Produkt bei Temperaturen unter −5 °C durch Einleiten von Chlor in eine Tetrachlormethanlösung des Yperits isolieren. Bei der weiteren Chlorierung bilden sich verschiedene Polychlorderivate ②. Das Dichloraddukt kann sich intramolekular nach ③ vor allem zum 1,2,2'-Trichlordiäthylthioäther umlagern, der nach ④ und ⑤ durch Dehydrohalogenierung in die isomeren Chloräthenylverbindungen umgesetzt wird.

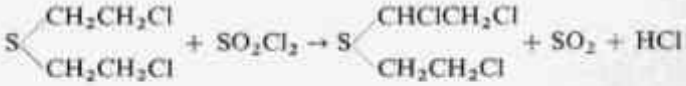
In wäßrigen Lösungen bildet sich aus dem Chloraddukt, bzw. aus dem Chlorsulfoniumkation das Sulfoxid ⑥.
Als Chlorierungsprodukte wurden außerdem noch folgende Verbindungen isoliert:



(9.53–57)

Die Verbindungen (9.53) bis (9.57) sind Flüssigkeiten.

Die Hauptreaktion mit Sulfurylchlorid, meist in Dichloräthan, verläuft nach



(9.58)

Es finden auch weitere Reaktionen nach Bild 9.2 statt.

Die wasserunlöslichen Chloramine benutzt man zur Entgiftung in Lösungen der Halogenalkane (Dichloräthan, Tetrachlormethan). Allgemein erfolgen mit den Chloraminen die Umsetzungen nach

$$2X{-}H + Cl_2{-}N{-}R \rightarrow 2X{-}Cl + R{-}NH_2 \tag{9.59}$$

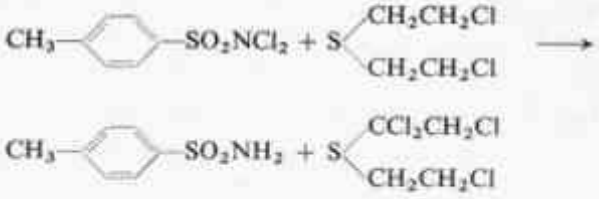
Infolge der geringen Polarität der N–Cl-Bindung in den Chloraminen übt das Lösungsmittel einen wesentlichen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion aus. Es bilden sich von den Ausgangsprodukten polare Übergangszustände, die eine Ionisation nicht ausschließen, so daß entstehende Chlorkationen mit dem Bis-(2-Chloräthyl)-thioäther intermediär das Chlorsulfoniumkation bilden.

$$R{-}SO_2{-}N\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \rightleftharpoons R{-}SO_2{-}N^{\ominus}{}_{Cl} + Cl^{\oplus} \tag{9.60}$$

$$Cl^{\oplus} + \underline{\ddot{S}}(CH_2CH_2Cl)_2 \rightarrow Cl{-}\overset{\oplus}{\underline{S}}(CH_2CH_2Cl)_2 \tag{9.61}$$

Im Prinzip werden alle in Chloraminen enthaltenen Chloratome in dieser Form wirksam.

Mit Dichloramin T, dem N,N-Dichlor-p-toluolsulfamid, erfolgt unter anderem eine Reaktion nach



$$CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NCl_2 + S\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2Cl\end{matrix} \longrightarrow$$

$$CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2 + S\begin{matrix}CCl_2CH_2Cl\\CH_2CH_2Cl\end{matrix} \tag{9.62}$$

Es bilden sich weiterhin die oben angeführten Chlorierungsprodukte.

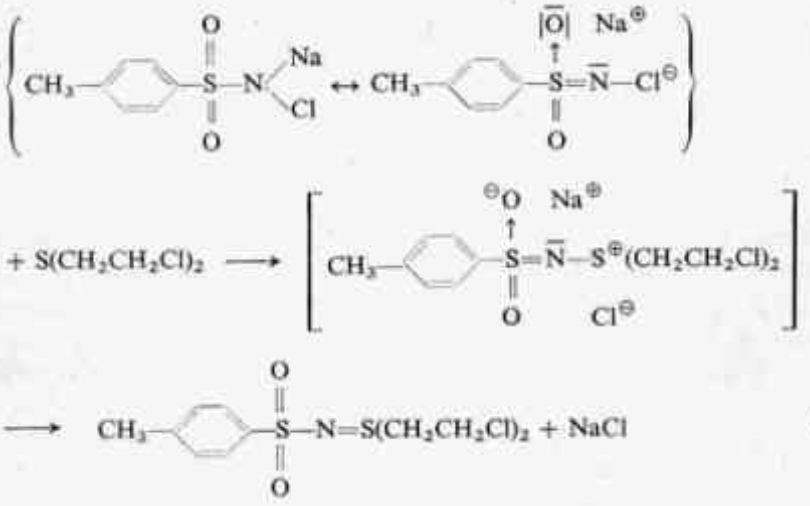
Die Chlorierung des Bis-(2-chloräthyl)-äthers durch Dichloramin und ähnliche Chloramine wie Hexachlormelamin, N,N-Dichlor-p-chlorbenzolsulfamid und N-Chlorkarbamiden sind komplizierte Reaktionen. Bei der Reaktion mit einem Mol des Thioäthers werden 5 Mol Dichloramin T verbraucht. Der Dichloraminverbrauch ist dabei von der Art des Lösungsmittels abhängig.

Reaktionen mit wasserlöslichen Chloraminen

Das Monochloramin T reagiert mit dem Bis-(2-chloräthyl)-thioäther zum N-(p-Toluolsulfonyl)-bis-(2-chloräthyl)-sulfimin (F 143 bis 144 °C).

Die schwach polare N–Cl-Bindung wird durch Wasser polarisiert. Die Hauptreaktion ist eine Aminierung. Obwohl unter den Reaktionsprodukten verschiedene Chlorderivate gefunden wurden, ist die Chlorierung eine bei der Entgiftung untergeordnete Reaktion. Chlorierend wirkt das durch die Hydrolyse von Monochloramin gebildete Natriumhypochlorit.

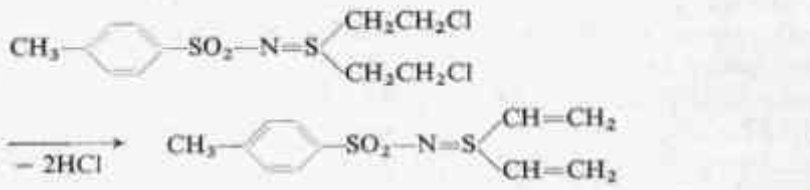
Die folgende Gleichung gibt die Reaktion von Monochloramin T, dem Natriumsalz des N-Chlor-p-toluolsulfamids, wieder.



(9.63)

Die schnelle Reaktion, die auch bei niedrigen Temperaturen noch für die Entgiftung geeignet ist, kann auf die Bildung des tertiären Sulfonium-Imin-Komplexes zurückgeführt werden. Der intermediäre Komplex zerfällt unter Abspaltung von Natriumchlorid.

Das N-(p-Toluolsulfonyl)-bis-(2-chloräthyl)-sulfimin erhält man durch Zufügen von 17,1 g des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers zu einer wäßrigen Lösung von 28 g Chloramin. Nach einer Stunde scheiden sich die Kristalle aus der Lösung ab.
In azetonisch-wäßriger Natriumhydroxidlösung lagert sich das Sulfimin zum Divinylsulfimin (F 94 bis 96 °C) um nach



(9.64)

Reaktionen zu Sulfoniumsalzen

Der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther hat wie die nicht substituierten Thioäther, analog zu den Sauerstoffäthern, Neigungen zu koordinativen Bindungen.
Mit Halogenalkanen und halogenierten Zykloalkanen bildet der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther die entsprechenden Sulfoniumverbindungen nach

(9.65)

Mit Schwermetallsalzen bildet das Schwefelyperit Sulfoniumsalze, die in Wasser teilweise schwer löslich sind. Die entstehenden Komplexe haben typische Farben. Diese Reaktionen werden sowohl für quantitative als auch für qualitative analytische Methoden genutzt. Geeignet sind Kupfer-, Zink-, Titan-, Quecksilber-, Platin- oder Goldchlorid.
Mit Goldchlorid bildet sich mit dem Bis-(2-chloräthyl)-thioäther ein Komplex nach

$$Cl_2AuCl + S(CH_2CH_2Cl)_2 \rightarrow \left[Cl_2Au\overset{\oplus}{S}(CH_2CH_2Cl)_2\right] Cl^{\ominus} \qquad (9.66)$$

Mit Kupfer(I)- bzw. Quecksilber(I)-chlorid bilden sich beständige Komplexe vom Typ $Cl_2Me_2[S(CH_2CH_2Cl)_2]$. Mit Diaminplatinchlorid entsteht $Cl_2(NH_3)_2PtS(CH_2CH_2Cl)_2$ und mit Natriumaminopentyzyanoferrat(II) der blaugrüne Komplex $Na_3[Fe(CN)_5S(CH_2CH_2Cl)_3]$.

9.2.3.3. Herstellung

Schwefelyperit läßt sich industriell nach folgenden Methoden herstellen:
- durch Chlorierung des Bis-(2-hydroxyäthyl)-thioäthers;
- durch direkte Synthese aus Äthen und Schwefelchloriden;
- durch Photosynthese aus Chloräthen mit Schwefelwasserstoff oder mit 2-Chloräthanthiol.

Die *Herstellung* von Schwefelyperit *aus dem Bis-(2-hydroxyäthyl)-thioäther* (Thiodiglykol) geht auf MEYER zurück. In Deutschland wurde nach dieser Methode das Yperit in beiden Weltkriegen produziert. Bei einer Temperatur um 50 °C wurde trockner Chlorwasserstoff in das Thiodiglykol eingeleitet.

$$S(CH_2CH_2OH)_2 + 2HCl \rightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2 + 2HOH \qquad (9.67)$$

Die Abtrennung des gebildeten Yperits erfolgte durch eine Vakuumdestillation. Nach weiteren Reinigungsprozessen, unter anderem auch Behandlungen mit organischen Lösungsmitteln, hatte das Produkt einen Gehalt von etwa 95%.
Die *direkte Synthese aus Äthen und Schwefelchloriden* wählten die Alliierten im ersten Weltkrieg. Sie lehnten sich damit an die experimentellen Untersuchungen von GUTHRIE und NIEMANN an. Sie verwendeten beide zum Einleiten des Äthens Mischungen von Schwefelmono- und -dichlorid. Das stark mit anderen Thioäthern verunreinigte Produkt hielten sie für die reine Verbindung.
POPE führte später die Synthese mit Schwefelmonochlorid und Äthen bei 70 °C unter Verwendung von Aktivkohle als Katalysator bei gleichmäßiger Turbulenz durch.

$$S_2Cl_2 + 2CH_2{=}CH_2 \rightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2 + S \qquad (9.68)$$

Der Reaktionsverlauf wurde von CONNANT als eine Reaktion des aus dem Monochlorid gebildeten Dichlorids gedeutet.

$$S_2Cl_2 \rightarrow SCl_2 + S \qquad (9.69)$$

Das Schwefeldichlorid reagiert mit Äthen zu einem Monoalkylierungsprodukt, das weiter alkyliert wird, wobei sich zugleich Polythioäther bilden.

$$SCl_2 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow ClSCH_2CH_2Cl \quad (9.70)$$

$$CH_2{=}CH_2 + ClSCH_2CH_2Cl \rightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2 \quad (9.71)$$

$$2ClSCH_2CH_2Cl + nS \rightarrow ClCH_2CH_2{-}(S)_n{-}CH_2CH_2Cl \quad (9.72)$$

Über den Ablauf dieser Reaktionen gibt es verschiedene, zum Teil begründete Auffassungen in der Literatur.

Das ursprüngliche technische Verfahren verlief in vier Stufen:

1. die Herstellung des Schwefeldichlorids aus Chlor und Schwefel;
2. die Herstellung einer Schwefeldichloridlösung mit Tetrachlormethan;
3. die Addition von Schwefeldichlorid an Äthen durch Einleiten des Alkens in die Lösung, wobei sich eine verdünnte Schwefelyperitlösung bildet;
4. die destillative Abtrennung des Lösungsmittels vom Schwefelyperit, damit es dem Prozeß wieder zugeführt werden kann.

Die französische Anlage bestand aus 18 m hohen Reaktoren, völlig aus Blei gebaut und mit einem komplizierten Kühlsystem versehen. Zu jedem dieser Türme gehörte ein Schlangenverdichter aus massivem Silber. Das getrocknete und vom Alkohol gereinigte Äthen leitete man bei 60 bis 70 °C in die Schwefelchloridlösung ein. Die Ausbeute lag bei 80%.

Die Amerikaner verwandten kleinere, zylindrisch gebaute Reaktionsgefäße (Höhe 1,3 m, Durchmesser 1 m). Das Äthen wurde in das Schwefelmonochlorid bei Temperaturen um 35 °C eingeleitet. Mit der Ätheneinleitung erfolgte eine weitere Zugabe kleinerer Schwefelchloridmengen. Das Reaktionsprodukt war mit Polythioäthern verunreinigt. Das kolloidale Schwefel setzte sich im Reaktionsgemisch ab und wurde abgetrennt.

Bei Verwendung von reinem Schwefeldichlorid bildet sich ebenfalls kolloidaler Schwefel, da es gewöhnlich in das Monochlorid und Chlor gespalten ist und sich chemisch wie eine Lösung von Chlor in einem Schwefelmonochlorid und -dichloridgemisch verhält.

Durch überschüssiges Chlor setzen sich die Polythioäther wie der Trithioäther zum Monochlorid und 2-Chloräthylschwefelchlorid um.

$$2S_3(CH_2CH_2Cl)_2 + 3Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2 + 4ClSCH_2CH_2Cl \quad (9.73)$$

Mit Äthen bildet das letztgenannte Produkt den Bis-(2-chloräthyl)-thioäther.

Bei niedrigen Reaktionstemperaturen nimmt die Ausbeute zugunsten der Polythioäther, der sogenannten Levinsteinyperite, zu.

Das Rohprodukt, man bezeichnet es als Prochlerit, ist jahrelang lagerfähig; es bleibt flüssig, klar und scheidet keinen Schwefel ab.

Es enthält etwa 70% Bis-(2-chloräthyl)-thioäther, geringe Mengen Bis-(2-chloräthyl)-dithioäther sowie in Alkohol unlösliche Verunreinigungen der Zusammensetzung $S_8(CH_2CH_2Cl)_2$ und ein Gemisch von Polythioäthern mit der allgemeinen Formel

$$ClCH_2CH_2{-}\underset{\|}{S}{-}\underset{\|}{S}{-}S{-}CH_2CH_2Cl$$
$$(S)_n \quad (S)_m$$

Bei neuzeitlichen Verfahren wird das Schwefeldichlorid bei 50 bis 80 °C in überschüssigem Äthen verstäubt. Die Ausbeute an Bis-(2-chloräthyl)- thioäther liegt bei etwa 92%.

Dieses Verfahren gestattet eine kontinuierliche Yperitherstellung. Es wurde auch in Deutschland während des zweiten Weltkriegs benutzt.

Das technische Schwefelyperit (Prochlerit), das bis zu 30% Verunreinigungen enthalten kann, wird zur Reinigung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Produkt wird vor der Vakuumdestillation bei 100 Torr (Kp 130 bis 140 °C) auf Temperaturen unterhalb des normalen Siedepunktes erhitzt. Das gereinigte Schwefelyperit enthält noch 2 bis 5% Verunreinigungen.

Die in den USA eingeführten *Photosynthesen* haben gegenüber den anderen Verfahren Vorteile, die Umsetzungen laufen bei normalen Temperaturen sehr schnell ab.

In Gegenwart organischer Peroxide als Katalysatoren reagieren Schwefelwasserstoff und Chloräthen unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (300 nm) zum Bis-(2-chloräthyl)-thioäther.

$$2ClCH{=}CH_2 + H_2S \rightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2 \qquad (9.74)$$

Die Verweilzeiten der flüssigen Reaktionsprodukte betragen bei Temperaturen von 15 bis 25 °C etwa 10 min. Die Ausbeute beträgt 75%.

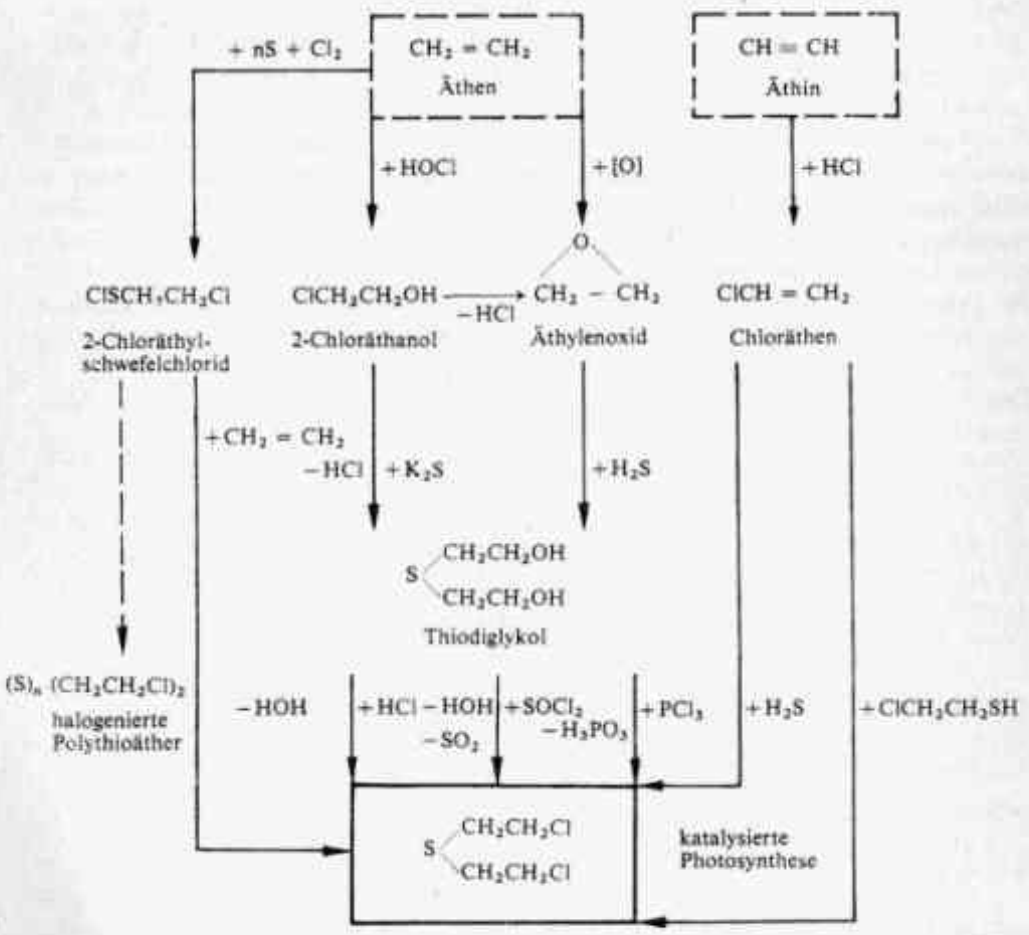


Bild 9.3 Möglichkeiten der Herstellung von Schwefelyperit

An Stelle von Schwefelwasserstoff kann 2-Chloräthanthiol eingesetzt werden. Hier verwendet man als Katalysator unter anderem einen Alkyldithioäther, z.B. den Pentyldithioäther, $(C_5H_{11})_2S_2$.

$$ClCH{=}CH_2 + HSCH_2CH_2Cl \rightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2 \qquad (9.75)$$

Die Ausbeuten betragen hier um 99%.

9.2.3.4. Toxische Eigenschaften

Das Schwefelyperit zählt zu den gefährlichsten zeitweilig außer Gefecht setzenden Kampfstoffen. Obwohl es nicht so giftig wie der phosphororganische Kampfstoff Sarin ist, beträgt seine mittlere gefechtsunfähigmachende Konzentration etwa soviel wie die LCt_{50} des Sarins. Durch die relativ lange Latenzzeit halten sich Personen in einer mit Yperit vergifteten Atmosphäre längere Zeit auf als bei schnell- und tödlich wirkenden Kampfstoffen.

Wegen seiner starken allgemeingiftigen Wirkung tendiert das Schwefelyperit zu den tödlich wirkenden Kampfstoffen. Das trifft besonders bei Einatmung von Yperitdämpfen und -aerosolen zu sowie bei Hautschädigungen größeren Ausmaßes.

Die Resorptionsgeschwindigkeit des Schwefelyperits ist von der Temperatur, der Konstitution der Haut und ihrer Feuchte abhängig. Bei 21 bis 23 °C beträgt sie etwa $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ mg · cm^{-2} · min^{-1}, bei höheren Temperaturen etwa $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ mg · cm^{-2} · min^{-1}.

Die von Fructon und Bergemann angegebenen Hautresorptionswerte wurden am Unterarm in einer mit Schwefelyperitdämpfen gesättigten Atmosphäre experimentell bestimmt. Während des Versuchs betrug die relative Luftfeuchte etwa 46%. Zu Blasenbildungen auf der Hautoberfläche kommt es in 50% der Fälle, wenn etwa 0,006 mg durch die Haut dringen.

Erytheme bilden sich auf der Hautoberfläche bei 0,01 mg · cm^{-2}, kleine Blasen bei 0,1 bis 0,15 und große bei 0,5 mg · cm^{-2}.

Die Genitalien sind gegenüber Schwefelyperitdämpfen äußerst empfindlich. Zu Erythemen kommt es bei Konzentrationen von 12 mg · m^{-3} bei einer Expositionszeit von 5 min. Die Schädigung gleichen Grades ist am Oberarm erst bei doppelter Konzentration erkennbar.

Konzentrationen von 1,2 mg · m^{-3} führen nach mehreren Stunden nach einer Expositionszeit von 45 min zu Schädigungen an den Augen in Form von Lichtscheuheit, Lidkrampf und zu einer bis zu 4 Wochen anhaltenden Bindehautentzündung. Nach 3 Monaten verlieren sich die Beschwerden. Höhere Konzentrationen führen bei kürzeren Expositionszeiten zu sehr gefährlichen Augenschädigungen. Als mittlere gefechtsunfähigmachende Konzentration, ICt_{50}, werden etwa 150 mg · min · m^{-3} angenommen. Die Handlungsfähigkeit tritt nach 4 bis 6 h durch starke Entzündungen der Augenbindehaut und durch Bildung von Hauterythemen ein. Zu ausgeprägten Hautschädigungen kommt es ab 200 mg · min · m^{-3}.

Die LCt_{50} beträgt 1500 mg · min · m^{-3} bei Einatmung der Aerosole oder Dämpfe, bei einem AMV von 10 bis 15 l · min^{-1}. Bei aktiven Personen beträgt die LCt_{50} 400 mg · min · m^{-3}. Die Wirkung tritt nach einer Latenzzeit von 4 bis 24 h ein. Für die Perkutanwirkung wird die LCt_{50} mit 10000 mg · min · m^{-3} angegeben. Die letale Perkutandosis beträgt 4500 mg/Mensch, nach anderen Angaben 40 bis 60 mg/kg Körpergewicht.

Die in USA-Yperitfabriken verbindliche maximale Arbeitsplatzkonzentration für den achtstündigen Arbeitstag beträgt 0,05 mg · m^{-3}.

In Tabelle 9.9 werden Angaben über die Wirkung von Schwefelyperitdämpfen gemacht. Es sind in der Literatur angegebene Näherungswerte. Unberücksichtigt sind Temperaturen, physische Belastung und weitere Faktoren, die zu einer Toxizitätssteigerung führen können.

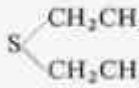
Tabelle 9.9 Schädigungen durch Yperitdämpfe bei verschiedenen Konzentrationen und Expositionszeiten

Konzentrationen in mg · m^{-3} ↓	Expositionszeiten in min →							Wirkung
	1	5	10	15	30 ... 60	60	180	
	–	–	–	–	–	1	–	keine ernsthaften Schädigungen
	–	–	–	–	–	–	1	Kampfunfähigkeit
	–	–	–	5	1	–	–	leichte Augenschädigungen nach 12 h
	200	–	–	10	–	–	–	gefährlich; starke Augenschädigungen
	–	12[1]) – 25[2])		20	3 ... 5[3])	6	2	Erythembildung
	100 ... 200	–	–	–	–	–	–	wochenlanges Jucken an zarten Hautstellen
	–	–	–	–	–	100	–	gefährliche Schädigungen der Atemwege
	2000	1000	–	400	–	300	100	Blasenbildung (kleine)
	–	2000	–	800	–	(750)	300	Blasenbildung (große)
	1500	300	150	200	70	–	–	tödlich (Inhalation)

[1]) Genitalien.
[2]) Oberarm.
[3]) Empfindliche Personen.

9.2.4. Analoge Bis-(2-halogenäthyl)-thioäther

9.2.4.1. Bis-(2-fluoräthyl)-thioäther



(9.76)

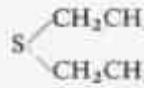
1952 wurde der Bis-(2-fluoräthyl)-thioäther durch MALATESTA und D'ATRI dargestellt. In ihren Eigenschaften gleicht die Verbindung dem Bis-(2-chloräthyl)-thioäther. Genaue Angaben über ihre Toxizität fehlen.

Die Verbindung hat einen Siedepunkt von 95 bis 96 °C bei 30 Torr und eine Dichte von 1,2354 g · cm^{-3}. Mit Salpetersäure reagiert sie zum Bis-(2-fluoräthyl)-sulfoxid (F 102 bis 103 °C). Durch Chromschwefelsäure wird sie bei 4stündigem Erhitzen auf 100 °C zum Bis-(2-fluoräthyl)-sulfon (F 41 bis 42 °C) oxydiert. Aus wäßriger Chloramin-T-Lösung bildet sich mit dem Bis-(2-fluoräthyl)-thioäther durch Stehenlassen des Reaktionsgemisches nach 8 h das N-(p-Toluolsulfonyl) bis-(2-fluoräthyl)-sulfimin (F 135 bis 136 °C).

Die Herstellung erfolgt durch Fluorierung des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers mit Silberfluorid.

$$S(CH_2CH_2Cl)_2 + 2AgF \rightarrow S(CH_2CH_2F)_2 + 2AgCl \qquad (9.77)$$

9.2.4.2. Bis-(2-bromäthyl)-thioäther



(9.78)

Der Bis-(2-bromäthyl)-thioäther wurde nach dem ersten Weltkrieg als möglicher Kampfstoff untersucht. In der Nachkriegsliteratur des zweiten Weltkriegs wird er hin und wieder als Kampfstoff «Bromlost» erwähnt. Seine Eigenschaften entsprechen denen des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers. Physiologisch wirkt diese Verbindung ebenso, jedoch ist die Toxizität geringer.

F	31 bis 34 °C
Kp_{760}	240 °C (Z), Kp_{17} 134 °C
ϱ	2,05 g · cm^{-3} bei 15 °C
p_s	0,03 Torr bei 20 °C
C_{max}	0,4 mg · l^{-1} bei 20 °C

Die Verbindung ist in Wasser praktisch unlöslich, wird aber in Wasser schneller hydrolysiert als der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther. Ebenso verlaufen alle analogen Reaktionen schneller.

Die Darstellung erfolgt durch Umsetzung des Bis-(2-hydroxyäthyl)-thioäthers mit Phosphor-(III)-bromid oder Bromwasserstoff.

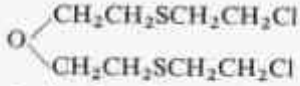
Als Kampfstoff dürfte der Bis-(2-bromäthyl)-thioäther kaum noch in Betracht kommen.

Eine Brom-Chlor-Verbindung ist der 2-Chloräthyl-2'-bromäthylthioäther,

$$ClCH_2CH_2{-}S{-}CH_2CH_2Br; \quad Kp_{13}\ 125 \text{ bis } 132\ ^\circ C;\ F\ 24\ ^\circ C.$$

Die analoge Jodverbindung, der Bis-(2-jodäthyl)- thioäther, ist eine gelbe, kristalline Verbindung (F 62 bis 70 °C), deren Eigenschaften analog den bisher besprochenen Verbindungen sind.

9.2.5. 2,2'-Bis-(2-chloräthylthio)-diäthyläther



(9.79)

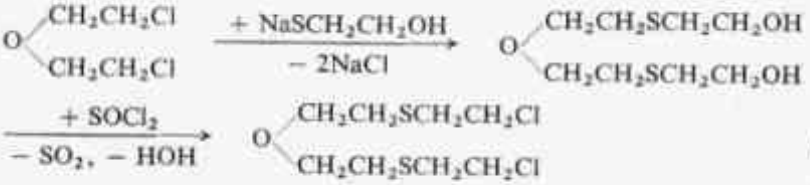
Andere Bezeichnung: Sauerstoffyperit
Übliche Abkürzungen: (USA) T, (D) O-Lost

Das Sauerstoffyperit wurde während des zweiten Weltkriegs in Großbritannien hergestellt und untersucht. Seine hautschädigende Wirkung ist bedeutend stärker als die des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers. Es soll 3,5mal stärker wirken als Schwefelyperit. Die ICt_{50} wird mit 50 mg · min · m^{-3} angegeben.

F	10 °C
Kp_2	174 °C, $Kp_{0,2}$ 120 °C
ϱ	1,2311 g · cm^{-3} bei 20 °C
C_{max}	2,4 · 10^{-3} mg · l^{-1} bei 25 °C

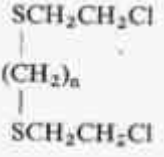
Das Sauerstoffyperit ist eine farblose, ölige, geruchlose Flüssigkeit, die sich leicht in Benzol und Azeton löst. Wenig löslich ist sie in Alkohol. Sie ist unlöslich in Wasser.
Chemisch verhält es sich wie der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther. Meist entstehen bei chemischen Reaktionen gleiche Produkte, so z. B. durch Umsetzung mit Chloramin das N-(p-Toluolsulfonyl)-bis-(2-chloräthyl)-sulfimin.
Die analogen Jod- und Bromverbindungen sind unbeständiger, besonders der 2,2'-Bis-(2-jodäthylthio)-diäthyläther. Seine Anwendung in taktischen Gemischen wurde in Erwägung gezogen.

Hergestellt wird das Sauerstoffyperit durch Reaktion von konzentriertem Chlorwasserstoff mit dem Bis-(2-hydroxyäthyl)-thioäther bei 110 °C. Dabei entsteht ein Gemisch aus 60% Schwefelyperit und 40% Sauerstoffyperit (nach USA-Nomenklatur: «Gemisch HT»). Das Sauerstoffyperit läßt sich aus dem Gemisch destillieren. Die Herstellung der reinen Verbindung erfolgt aus dem Bis-(2-chloräthyl)-äther durch Umsetzung zum 2,2'-Bis-(2-hydroxyäthylthio)-diäthyläther und anschließender Chlorierung mit Thionylchlorid nach



(9.80)

9.2.6. Bis-(2-chloräthylthio)-alkane



(9.81)

Die Bis-(2-chloräthylthio)-alkane mit n = 1 bis 5 wirken stärker hautschädigend als der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther (s. Tab. 9.10). Als potentieller Kampfstoff wird das 1,2-Bis-(2-chloräthylthio)-äthan (n = 2) benannt, das sogenannte Sesquiyperit (USA-Nomenklatur: Q).

Das Sesquiyperit ist eine kristalline Substanz, die bei 56,6 °C schmilzt. Die Sättigungskonzentration beträgt bei 25 °C $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ mg · l^{-1}. In Wasser löst es sich zu 0,3 g · l^{-1}. Es hydrolysiert relativ langsam. Dieser Thioäther gehört zu den hautschädigendsten Verbindungen. Im Vergleich zum Yperit ist es 5mal wirksamer. Die ICt_{50} beträgt 40 mg · min · m^{-3}. Bei dieser Konzentration tritt Erblindung ein, und es kommt auch zu beachtlichen Hautschädigungen. Als Aerosol wirken 200 mg · min · m^{-3} tödlich. Für Mäuse, Ratten, Hunde und Meerschweinchen liegen die letalen Konzentrationen zwischen 6 mg · m^{-3} und 61 mg · m^{-3}. Nach der Einatmung zeigten die Tiere Husten, Atemnot, Störungen der Bewegungskoordination, Stuhlabgang und Abnahme des Körpergewichts.

Die Bis-(2-chloräthylthio)-alkane lassen sich aus den entsprechenden ω,ω'-Dibromalkanen mit 2-Hydroxy-äthanthiol bzw. dem Natriumthiolat über das 1,2-Bis-(2-hydroxyäthylthio)-alkan durch anschließende Chlorierung mit Thionylchlorid darstellen.

$$\mathrm{Br(CH_2)_nBr} \xrightarrow[-\,2\mathrm{NaBr}]{+\,2\mathrm{NaSCH_2CH_2OH}} \begin{matrix}\mathrm{SCH_2CH_2OH}\\ |\\ \mathrm{(CH_2)_n}\\ |\\ \mathrm{SCH_2CH_2OH}\end{matrix} \xrightarrow[-\,2\mathrm{SO_2},\,-\,2\mathrm{HCl}]{+\,2\mathrm{SOCl_2}} \begin{matrix}\mathrm{SCH_2CH_2Cl}\\ |\\ \mathrm{(CH_2)_n}\\ |\\ \mathrm{SCH_2CH_2Cl}\end{matrix} \qquad (9.82)$$

Tabelle 9.10
$(CH_2)_n\ (SCH_2CH_2Cl)_2$

n	Kp	F	haut-schädigende Wirkung[1])
	°C (Torr)	°C	
0	150 (30)	−2 bis 0	0,01
1	80 (0,03)	30,7	2
2	140 (2)	56,5	5
3	86 (0,04)	11,5	4–5
4	104 (0,06)	−1	4
5	104 (0,003)	−6	2
6	112 (0,03)	14–15	0,5
8	134 (0,045)	21–22	0,01
9	–	24	–
10	–	32	–

[1]) Hautschädigende Wirkung im Vergleich zum Schwefelyperit = 1.

Tabelle 9.11 Physikalische Angaben über analoge halogenierte Thioäther

Verbindung	Kp	F
	°C (Torr)	°C
$S(CH_2Cl)_2$	52 ... 55 (14)	–
$S(CH_2Br)_2$	82 (11)	–
$S(CH_2CH_2Br)_2$	240 (760)	31 ... 34
$S(CH_2CH_2J)_2$	–	62 ... 70
$S(CH_2CH_2F)_2$	95 ... 96 (30)	–
$S(CH_2CH_2CN)_2$	–	26
$S(CH_2CHClCH_3)_2$	100 (7)	–
$S(CH_2CH_2CH_2Cl)_2$	162 (43)	–
$ClCH_2CH_2SCH_2CHClCH_3$	105 (12)	–
$S[CH_2CHCl(CH_2)_3CH_3]_2$	–	52
$ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Br$	125 ... 132 (13)	24
$ClCH_2CH_2SCH_2CH_2J$	–	125 ... 126
F_3CSCH_2F	1 (760)	–
F_3CSCF_3	−22 (760)	–
F_3CSCH_2Cl	63,5 (740)	–
$F_2ClCCF_2SCH_2CH_2Cl$	85 (100)	–
$Cl(C_2H_4SC_2H_4O)_nC_2H_4SC_2H_4Cl$		
$n = 1$	174 (2)	−30 ... −38
$n = 2$	–	18
$n = 3$	–	28,5
$n = 4$	–	32–33
$n = 5$	–	37
$S(CH_2CH_2OCH_2CH_2Cl)_2$	145 (1)	–
$S(CH_2CH_2SCH_2CH_2Cl)_2$	–	73 ... 75
$S(CH_2CH_2SCH_2CH_2Br)_2$	–	87,5 ... 88,5

Das Sesquiyperit erhält man nach WOODWARD und anderen durch Umsetzung einer Mischung von 2-Hydroxyäthanthiol und Bis-(2-hydroxyäthyl)-thioäther mit Chlorwasserstoff bei 90 °C.

Die dem Sesquiyperit analoge Fluorverbindung, das 1,2-Bis-(2-fluoräthylthio)-äthan, $(CH_2)_2S(CH_2CH_2F)_2$, ist nach SAUNDERS eine Flüssigkeit ohne hautschädigende Wirkung. Sie besitzt nicht die toxischen Eigenschaften der giftigen Fluorkarbonverbindungen.

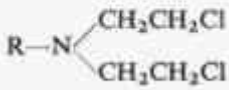
9.3. Halogenierte tertiäre aliphatische Amine

1934/1935 untersuchte WARD chlorierte Äthylamine und fand unter den tertiären Aminen einen neuen Typ blasenziehender Substanzen. Aus den weiteren Untersuchungen, die überwiegend militärischen Charakter trugen, resultiert die Auswahl einiger Verbindungen als chemische Kampfstoffe.

Die aus der Reihe der N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine ausgesuchten Verbindungen erwiesen sich bei späteren Versuchen dem Schwefelyperit gleichwertig. Sie sollten zur Geländevergiftung eingesetzt werden. Zugleich erkannte man die Bedeutung ihrer quartären salzartigen Verbindungen zur Vergiftung von Wasser und Lebensmitteln. Während des zweiten Weltkriegs stellte man Kampfstoffe dieser Gruppe industriell her.
Wegen der ähnlichen chemischen Konstitution und der gleichen pharmakologisch-toxischen Wirkung nennt man diese Verbindungen «Stickstoffyperite» bzw. Stickstoffloste.
Sie haben als Kampfstoffe nachteilige physikalisch-chemische Eigenschaften und zählen deshalb heute zu den potentiellen chemischen Kampfstoffen.
Nach dem zweiten Weltkrieg betrieb man eine intensive pharmakologische Forschung mit Stickstoffyperiten. Sie zielte auf die Verwendung dieser Stoffe als Krebstherapeutikum, zur Behandlung bösartiger Geschwülste, Leukämie, Zellverarmung des Knochenmarks usw. ab. Diese Forschungen werden in aller Welt zur Gesunderhaltung der Menschheit betrieben und zeigen beachtliche Erfolge.

9.3.1. Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkung

Militärisch interessieren von den halogenierten tertiären Aminen die mit 2-Halogenalkylgruppen im Molekül, vor allem die N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)- amine.



(9.83)

Die Toxizität vermindert sich mit der Länge der Chloralkylgruppen und wenn die Chloratome eine andere als die 2-Stellung einnehmen.
Die Größe der Alkylkette hat auf die Toxizität, sofern es sich um kleine Alkylgruppen handelt, keinen großen Einfluß (s. Tab. 9.12). Die stärkste kutane Toxizität hat das Tris-(2-chloräthyl)-amin.
Durch Aryle anstatt der Alkyle vermindert sich die Toxizität, sobald die Halogenatome von dieser Gruppe beeinflußt werden. Treten an Stelle der Halogenatome andere Substituenten, z. B. Hydroxylgruppen bei der Hydrolyse, so sinkt die Toxizität bis zur Ungiftigkeit, wenn alle Halogenatome substituiert sind.
Das Hydrolyseprodukt der ersten Stufe, das N-Methyl-2-hydroxy-2'-chlordiäthyl-

Tabelle 9.12 Letale Dosen LD_{50} (in mg/kg Körpergewicht) der wichtigsten Stickstoffyperite bei Tieren

Verbindung	Mäuse		Ratten		
	kut.	s.c.	kut.	s.c.	i.v.
$CH_3N(CH_2CH_2Cl)_2$	29	2,6	22	1,9	1,1
$C_2H_5N(CH_2CH_2Cl)_2$	13	1,2	17	1	0,5
$ClCH_2CH_2N(CH_2CH_2Cl)_2$	7	2	4,9		0,7

ammoniumchlorid, hat immer noch eine LD_{50} (Mäuse s.c.) von 16 mg/kg und wirkt hautschädigend, allerdings im Verhältnis zur Ausgangsbase stark geschwächt.
Die toxischen Eigenschaften, die den N-Alkyl-bis(2-chloräthyl)-aminen neben der lokalen Gewebsschädigung eigen sind, werden auf ähnliche Wirkungsmechanismen zurückgeführt wie beim Bis-(2-chloräthyl)-thioäther. Obwohl ihre Symptomatik annähernd gleich ist, sind die Stickstoffyperite stärker allgemeingiftig. Die Ursache ist in intensiveren Blockierungen enzymatischer Prozesse zu suchen.

Wirkung auf die Haut

Sie äußert sich ähnlich wie beim Kontakt mit Schwefelyperit. Die ersten Symptome treten bei flüssigem Stickstoffyperit nach 6 bis 12 h auf. Neben den subjektiven Empfindungen (Brennen und Schmerzen der betreffenden Hautstelle) bilden sich unter Umständen aus den Erythemen Blasen. Die Erythemfarbe ist violett. Geringe Mengen führen zu ödematösen Schwellungen. Im Vergleich zu den Schwefelyperitblasen sind die durch Stickstoffyperite erzeugten kleiner und heilen schneller ab.
Größere Hautverletzungen sind mit einer rapiden Verschlechterung des allgemeinen Gesundheitszustandes, mit der Abnahme des Körpergewichts und mit anderen Erscheinungen verbunden.
Auf der Hautoberfläche entstehen nach der Einwirkung von Stickstoffyperitdämpfen oder -aerosolen Erytheme.

Wirkung auf die Augen

Durch den Kontakt mit flüssigen Stickstoffyperiten treten die Augenschädigungen innerhalb von 3 h auf. Zum Teil sind diese Schädigungen gutartig und heilen schnell ab. Aber durch Sekundärinfektionen kommt es meist zu Verschlimmerungen der Augenschädigungen, die zum Verlust des Auges führen können.

Wirkung auf die Atmungsorgane

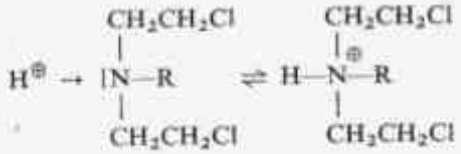
Die oberen und tieferen Atemwege werden durch dampfförmiges, besonders durch aerolisiertes Stickstoffyperit stark angegriffen. Leichte Vergiftungen äußern sich in Schnupfen, Nasenkatarrh, Entzündungen des Kehlkopfes und der Luftröhre, während bei schweren Vergiftungen das Lungengewebe angegriffen wird.

Wirkung auf den Magen-Darm-Kanal

Wie beim Schwefelyperit entstehen bei oralen Vergiftungen schwere Entzündungen in der Speiseröhre und im Magen-Darm-Kanal. Die ersten Anzeichen der Vergiftung sind Magenschmerzen, Übelkeit mit Erbrechen. Die Vergiftung führt zu starken blutigen Durchfällen, völliger Appetitlosigkeit und Gewichtsverlust.
Die allgemeingiftige Wirkung äußert sich in Erregung und Unruhe, in der Beschleunigung der Atem- und Herzfrequenz. Die klonischen und tonischen Krämpfe als Symptome der Schädigung des zentralen Nervensystems führen zu Lähmungserscheinungen und Bewußtseinsstörungen. Der Tod tritt in derartigen Fällen nach etwa 5 h ein.

9.3.2. Allgemeine Eigenschaften

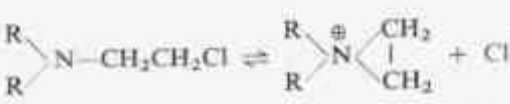
Die halogenierten tertiären Amine sind in Wasser schwer lösliche, ölige Flüssigkeiten, die frisch destilliert farblos und geruchlos sind. Sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln gut.
Wie alle Amine sind sie Basen und treten als Protonenakzeptoren auf.



(9.84)

Gegenüber den primären und sekundären Aminen ist ihre Basizität geringer. Sie wird durch die Anwesenheit der elektronenanziehenden Halogenatome noch weiter erniedrigt. Die tertiären Halogenamine besitzen die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden. Die Salze stellen einen Oniumkomplex mit einem vierbindigen Stickstoff dar. Die meisten von ihnen sind ebenso giftig wie ihre Ausgangsbasen. Sie lösen sich gut in Wasser und können deshalb zur Vergiftung von Wasser, Nahrungs- und Genußmitteln dienen. Zur Identifizierung der halogenierten Amine benutzt man die Salze der Pikrin-, Phosphormolybdän- und Wolframsäure oder andere Säuren. Diese Salze lassen sich leicht kristallisieren und haben scharfe Schmelzpunkte.
Das chemische Verhalten der halogenierten tertiären Amine wird bestimmt
- durch die Nukleophilie des Stickstoffs und
- durch die Halogenatome.

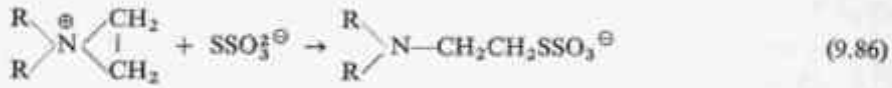
Im Vergleich zum Schwefelatom der halogenierten Thioäther zeigt das Stickstoffatom eine größere Elektronegativität. Das hat eine geringere Reaktivität mit elektrophilen Reagenzien zur Folge. Mit den tertiären Halogenaminen reagieren nur starke Oxydationsmittel, dabei bilden sich Aminoxide. Die Reaktionen mit Halogenierungsmitteln sind sehr kompliziert und nicht in allen Einzelheiten übersehbar, als daß man sie definitiv erfassen könnte. Haben sie eine entsprechend gute Reaktivät, so sind sie in der Lage, im Überschuß das tertiäre Amin zu dealkylieren.
Die Aminogruppe übt analog zum Schwefelatom in den β-halogenierten Thioäthern auf die Halogenatome einen Nachbargruppeneffekt aus. Man kann diesen aus den kinetischen Untersuchungen zur zyklischen Dimerisierung bzw. zur Hydrolyse ableiten. Analog den halogenierten Thioäthern bilden die β-Halogenamine intermediäre Äthylenimoniumionen.



(9.85)

In Anwesenheit überschüssiger Hydroxidionen, Thiosulfationen oder anderer nukleophiler Reagenzien führt die Reaktion schließlich zur Substitution des Chloridions. Mit zunehmender Nukleophilie und Konzentration des Reagens nähert sich die Reak-

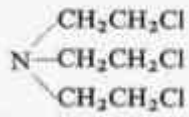
tionsgeschwindigkeit der Substitutionsreaktion der Geschwindigkeit der Imoniumionbildung, ohne daß sie schneller wird. Das beweist, daß die nukleophile Reaktion zwischen dem zyklischen Imoniumion und dem halogenierten Amin stattfindet.



(9.86)

Die meisten Reaktionen der Halogenamine beruhen auf Bildung der intermediären Imoniumionen. Die Reaktionsfreudigkeit nimmt mit der Größe der Alkylgruppe ab. Diese Verbindungen haben wegen ihrer geringeren Toxizität militärisch keine Bedeutung.

9.3.3. Tris-(2-chloräthyl)-amin



(9.87)

Andere chemische Bezeichnungen: 2,2′,2″-Trichlortriäthylamin, β,β',β''-Trichlortriäthylamin

Übliche Bezeichnungen und Abkürzungen:

(D) Stickstoffyperit, -lost, T9, C_6-Salze, (USA) HN-3, Nitrogen Mustard, (GB) TBA

Das Tris-(2-chloräthyl)-amin wurde während des zweiten Weltkriegs in Deutschland in größeren Mengen produziert und gelagert, teilweise bereits in verschiedenen Anwendungsmitteln. Das Methyl-bis-(2-chloräthyl)-amin stellte man in Großbritannien und in den USA als Kampfstoff bereit.

Bereits bevor WARD 1935 die pharmakologisch-toxische Wirkung dieser Verbindung beschrieb, wurde in den USA 1934 die Darstellung des Hydrochlorids dieser Verbindung patentiert. Das Patent sah die Verwendung der Verbindung zur Herstellung von Zugpflastern vor. Spätere Arbeiten beschäftigten sich mit der Herstellung und den chemischen Eigenschaften, besonders auch mit der möglichen Verwendung als Sabotagegift. Die faschistische deutsche Armee nahm diese Verbindung in ihre chemische Bewaffnung mit der Absicht auf, sie vor allem zur Geländevergiftung anzuwenden.

9.3.3.1. Physikalische Eigenschaften

Das Tris-(2-chloräthyl)-amin ist eine farb- und geruchlose, ölige Flüssigkeit. Frisch destilliert färbt sie sich nach 3 bis 4 Tagen gelb bis braun. Das gelb-braune technische Produkt ist besonders bei hohen Temperaturen sehr unbeständig.

Unter Normaldruck läßt sich das Amin nicht unzersetzt destillieren. Die Siedepunkttemperatur liegt bei 230 bis 235 °C. Bei dieser Temperatur wird es restlos zersetzt. Die Verbindung erstarrt zwischen −4 °C und −2 °C.

Tabelle 9.13 Physikalische Angaben über Stickstoffyperit

F	°C	−4
Kp_{760}	°C	230 ... 235 (Z)
Kp_{15}	°C	137 ... 138 (143 ... 144)
Kp_1	°C	94
p_s	Tabelle 9.14	
C_{max} bei 20°C	$mg \cdot l^{-1}$	0,07
Dampfdichte		7,0
ϱ bei 20°C	$g \cdot cm^{-3}$	1,2348 (techn. Prod. 1,24)
Löslichkeit in:		
– Wasser	$g \cdot l^{-1}$	0,16 (0,5)
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich
– KS		leicht löslich (S-Yperit, Chlorpikrin)

Der Dampfdruck läßt sich im Temperaturbereich von 0 bis 60°C berechnen nach

$$\lg p = 9{,}41621 - \frac{3393{,}4}{T}$$

Die danach berechneten Dampfdrücke (Tab. 9.14) sind Näherungswerte, da die Reindarstellung dieses Kampfstoffs besonders schwierig ist und militärisch höchstens technisch reine Produkte zu erwarten sind.

Wegen der geringen Flüchtigkeit, unter anderem gibt man Sättigungskonzentrationen noch mit 0,1 und 0,04 $mg \cdot l^{-1}$ bei 20°C an, entstehen in der Atmosphäre keine gefährlichen Konzentrationen. Zur Vergiftung der Atmosphäre müßte der Kampfstoff aerolisiert werden. Im Prinzip ist das möglich.

Das Tris-(2-chloräthyl)-amin besitzt eine geringere Löslichkeit in Wasser als das Schwefelyperit. Es lösen sich bei 20°C 0,16 $g \cdot l^{-1}$, nach anderen Angaben 0,5 $g \cdot l^{-1}$. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie in halogenierten Kohlenwasserstoffen, Äther, Azeton, Methanol, Benzol und Chlorbenzol, ist sehr gut. Weniger löslich ist das Tris-(2-chloräthyl)-amin in Äthanol. In pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten löst es sich.

Die Lösungen in polaren Lösungsmitteln sind unstabil. Durch Einwirkung von Licht

Tabelle 9.14

Temperatur	°C	0	5	10	15	20	25	30
Dampfdruck	$10^{-2} \cdot$ Torr	0,09	0,16	0,26	0,42	0,69	1,06	1,65

und Wärme dunkeln sie infolge der Dimerisation des Amins. Unpolare Lösungsmittel wirken indessen stabilisierend. Mit Kampfstoffen wie Schwefelyperit und Chlorpikrin ist das Amin in jedem Verhältnis mischbar.
Das Diffusionsvermögen ist beim Tris-(2-chloräthyl)-amin nicht so stark ausgeprägt wie beim Schwefelyperit. Es dringt langsamer in Leder, Gummi oder ähnliches ein, wird aber ebenso schnell durch Holz, Textilien, Pappe usw. aufgenommen.

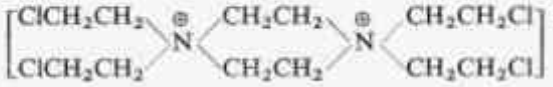
9.3.3.2. Chemische Eigenschaften

Gegenüber Wärme und Licht ist das Tris-(2-chloräthyl)-amin unbeständig. Bei Temperaturen über 50 °C wird es merklich dimerisiert. Die Zersetzung beginnt oberhalb 100 °C und ist in Nähe des Siedepunktes vollständig.
Gegenüber Metallen verhält sich das Tris-(2-chloräthyl)-amin indifferent. Eisen und Stahl werden selbst bei erhöhten Temperaturen praktisch nicht angegriffen.

Nukleophile Reaktionen

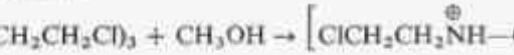
Dimerisation

Selbst mehrmals gereinigtes Tris-(2-chloräthyl)-amin verfärbt sich während der Lagerung mit der Zeit auch in hermetisch abgeschlossenen Glasgefäßen.
Nach einem Monat scheiden sich Kristalle ab. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Kristallbildung zu. Das Kristallwachstum wird durch polare Lösungsmittel gefördert.
Das Dimerisationsprodukt ist das N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chloräthyl)-piperazoniumdichlorid.



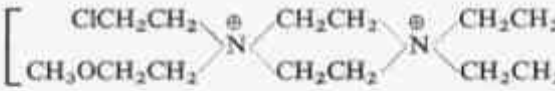
(9.88)

Kocht man das Tris-(2-chloräthyl)-amin mehrere Stunden mit konzentrierter Ameisensäure (Methansäure), so erhält man das Dimere mit einem Schmelzpunkt von 331 °C. Beim Schmelzen zersetzt sich das Piperazoniumchlorid.
Die Hauptreaktion in methanolischen Lösungen ist weniger Dimerisation als vielmehr die Substitution eines Halogenatoms unter Bildung des Bis-(2-chloräthyl)-2-methoxyäthylamins (F 133 bis 134 °C) nach



(9.89)

Aus methanolischen Lösungen wurde bei Lagerung unter normalen Bedingungen auch das N,N'-Bis-(2-chloräthyl)-N,N'-bis-(2-methoxyäthyl)-piperazoniumdichlorid (F 258 °C) isoliert.



(9.90)

Die Bevorzugung der Substitution ist auf die geringe Basizität des Tris-(2-chloräthyl)-amins zurückzuführen. Die Substitution tritt beim Methyl- oder Äthyl-bis-(2-chloräthyl)-amin nicht auf.

In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Dioxan und in Tetrachlormethan findet keine Dimerisation statt. Zusätze von Thioharnstoff wirken den Dimerisationserscheinungen entgegen.

Hydrolyse

Durch Wasser wird das Tris-(2-chloräthyl)-amin langsam hydrolysiert. Die Hydrolyse ist langsamer als beim Schwefelyperit. Sie verläuft in drei Stufen nach

$$N(CH_2CH_2Cl)_3 \xrightarrow[(1)]{+\,HOH} \left[(ClCH_2CH_2)_2\overset{\oplus}{N}H{-}CH_2CH_2OH\right] Cl^{\ominus}$$

$$\xrightarrow[-\,HCl]{+\,HOH} \left[ClCH_2CH_2\overset{\oplus}{N}H(CH_2CH_2OH)_2\right] Cl^{\ominus}$$

$$\xrightarrow[-\,HCl]{+\,HOH} \left[\overset{\oplus}{H}N(CH_2CH_2OH)_3\right] Cl^{\ominus} \qquad (9.91)$$

Die Hydrolyse verläuft in mehreren Schritten. Das in der ersten Stufe gebildete Äthylenimoniumion ist unter fast allen Bedingungen stabil genug und ist die Ursache einer Reihe von Parallelreaktionen. In solchen Fällen ist die Kinetik dieser Hydrolysereaktionen sehr kompliziert.

1. Stufe

Sie stellt den intermolekularen Angriff durch das Stickstoffatom unter Substitution des Halogenatoms als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Bildung des Dreiring-Imoniumions dar.

$$R{-}N\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2Cl\end{matrix} \rightleftharpoons \left[ClCH_2CH_2{-}\overset{R}{\overset{\oplus}{N}}{<}\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right] Cl^{\ominus} \qquad (9.92)$$

Die Bildung des reaktiven Äthylenimoniumions ist, wie angeführt, für nukleophile Substitutionsreaktionen verantwortlich zu machen.

2. Stufe

Im Verlauf der weiteren Hydrolyse bildet sich aus dem Äthylenimoniumchlorid durch die frei werdende Chlorwasserstoffsäure teilweise das Hydrochlorid der Ausgangsbase,

$$\left[ClCH_2CH_2{-}\overset{R}{\overset{\oplus}{N}}{<}\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right] Cl^{\ominus} \xrightarrow{+\,HCl} \left[H{-}\overset{R}{\overset{\oplus}{N}}{<}\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2Cl\end{matrix}\right] Cl^{\ominus} \qquad (9.93)$$

im wesentlichen aber das entsprechende N-Alkyl-2-chloräthyl-N-2-hydroxyäthylammoniumchlorid.

$$\left[ClCH_2CH_2{-}\overset{R}{\overset{\oplus}{N}}{<}\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right] Cl^{\ominus} \xrightarrow{+\,HOH} \left[H{-}\overset{R}{\overset{\oplus}{N}}{<}\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\CH_2CH_2Cl\end{matrix}\right] Cl^{\ominus} \qquad (9.94)$$

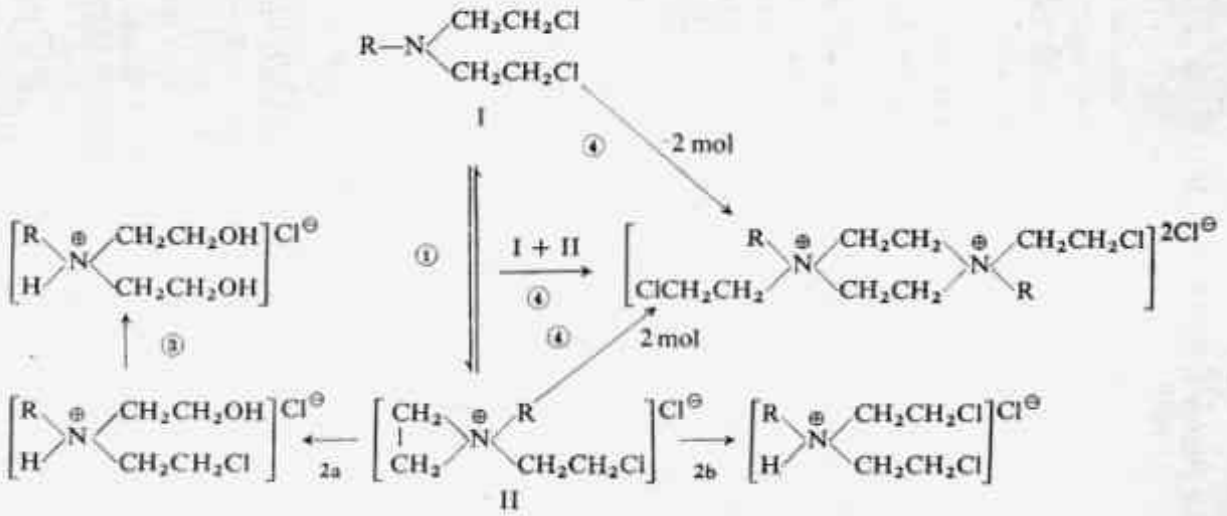
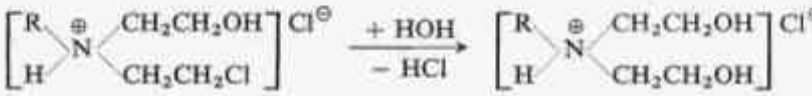


Bild 9.4 Hydrolyse der N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine

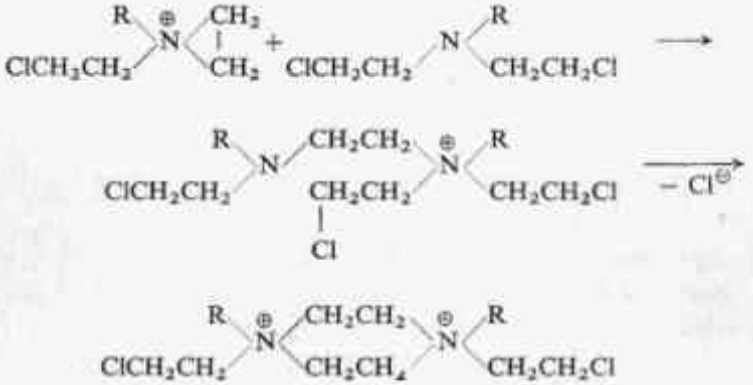
3. Stufe

Die weitere Substitution der Chloratome der Chloräthylgruppen durch die Hydroxylgruppen des Wassers führt über weitere intermediär gebildete Äthylenimoniumverbindungen.



(9.95)

Eine nicht unwesentliche Reaktion ist während der Hydrolyse die Bildung des Dimerisationsproduktes, das sich unter anderem nach



(9.96)

bildet.

Bild 9.4 vermittelt einen Überblick über den Hydrolyseverlauf (nach SARTORI).

In einer 1%igen wäßrigen Lösung des Tris-(2-chloräthyl)-amins wird nach etwa 20 h 1 Mol Chlorionen freigesetzt. Die Hydrolysegeschwindigkeit verlangsamt sich. Nach 240 h sind es etwa 1,5 Mol bei 25 °C (s. Bild 9.5).

Bei der Hydrolyse des Tris-(2-chloräthyl)-amins konnte nach 20 h das Bis-(2-chloräthyl)-2-

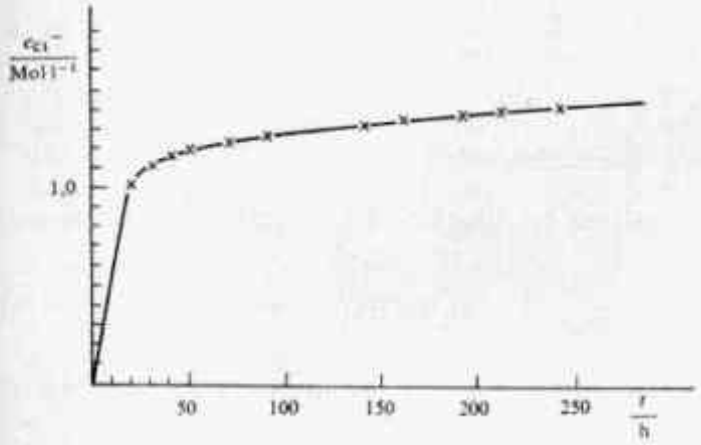
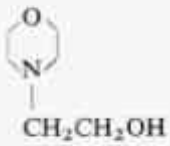


Bild 9.5
Chlorionenkonzentration bei der Hydrolyse des Tris-(2-chloräthyl)-amins in Abhängigkeit von der Zeit

hydroxyäthyl-ammoniumchlorid, nach 72 h vor allem das 2-Chloräthyl-bis-(2-hydroxyäthyl)-ammoniumchlorid und in geringeren Mengen das Tris-(2-hydroxyäthyl)-ammoniumchlorid (Triäthanolammoniumchlorid) isoliert werden. Zu etwa 4% ist das Dimerisationsprodukt N,N,N',N'-Tetrakis-(2-chloräthyl)-piperazoniumdichlorid in der Lösung enthalten. Ein wesentlicher Teil des nicht umgesetzten Tris-(2-chloräthyl)-amins liegt als Hydrochlorid vor.
In einer wäßrigen Natriumhydrogenkarbonatlösung (pH 8) verläuft die Hydrolyse bis zum Tris-(2-hydroxyäthyl)-amin (Triäthanolamin). Bereits nach 24 h sind 90 bis 95% der Ausgangsbase umgesetzt. Nach 15 min ist das erste Mol Chloridionen freigesetzt. Auch hier bildet sich in der ersten Stufe das Äthylenimoniumion. Nach CONTARDI und anderen bildet sich als Hydrolyseprodukt eher N-(2-hydroxyäthyl)-morpholin



(9.97)

als das Äthanolamin.

Die Hydrolyse wird mit steigendem pH-Wert beschleunigt. Erst bei Temperaturen über 90 °C ist sie quantitativ.
Die Äthylenimoniumchloride sind giftig. Sie lassen sich aus wäßrig azetonischen Lösungen isolieren. Absolut ungiftig ist das Triäthanolamin, das Hydrolyseprodukt der letzten Stufe.

Reaktionen mit Alkoholaten

Das Tris-(2-chloräthyl)-amin reagiert unter geeigneten Bedingungen mit Alkoholaten, Alkanthiolaten und Phenolaten.
Wie angeführt, bildet sich in methanolischer Lösung bei normalen Temperaturen das Bis-(2-chloräthyl)-2-methoxyäthyl-amin. In alkoholischen Alkalilaugen werden, besonders in der Wärme, alle Chloratome substituiert.

$$N(CH_2CH_2Cl)_3 \xrightarrow[-\,3NaCl,\,-\,3HOH]{+\,3ROH,\,+\,3NaOH} N(CH_2CH_2OR)_3 \qquad (9.98)$$

Das Tris-(2-methoxyäthyl)-amin, das man aus methanolischen Alkalihydroxidlösungen erhält, ist ein ungiftiges, in Wasser unlösliches Öl.

Ebenfalls in der Wärme erhält man mit den Alkanthiolaten sehr schnell die entsprechende Thioätherverbindung.

$$N(CH_2CH_2Cl)_3 \xrightarrow[-\,3NaCl]{+\,3NaSR} N(CH_2CH_2SR)_3 \qquad (9.99)$$

Analog reagieren auch die Phenolate, Karbamate, Thiokarbamate und ähnliche Verbindungen.

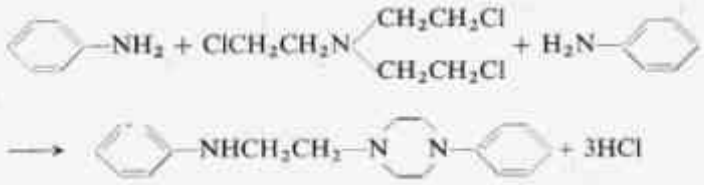
Reaktionen mit Stickstoffbasen

Mit Ammoniak reagiert das Tris-(2-chloräthyl)-amin bzw. dessen Hydrochlorid unter Zusatz von Äthanol bei 100 °C zum 1-(2-Aminoäthyl)-piperazin, einem gelben Öl (Kp 200 °C).

(9.100)

Mit primären Aminen reagiert das Tris-(2-chloräthyl)-amin selbst in Gegenwart eines großen Aminüberschusses nur mit 2 Mol.

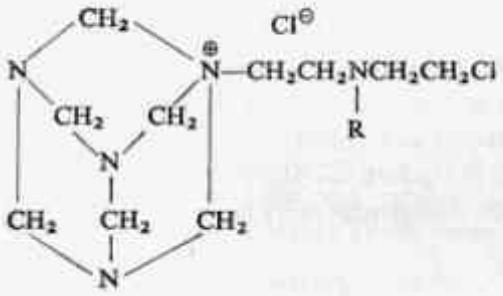
Mit Anilin bildet sich beim Kochen das 1-(2-phenylaminoäthyl)-4-phenylpiperazin.



(9.101)

Analoge Verbindungen ergeben sich unter anderem mit Piperidin, Äthylendiamin, Aniliden und Aminosäuren.

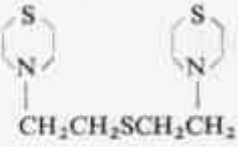
Mit Trimethylentetramin, Hexamethylentetramin und anderen Methylentetraminen entsteht in alkoholisch-wäßrigen Lösungen bei normalen Temperaturen eine Vielzahl nicht näher charakterisierter Kondensationsprodukte. Von den Hexamethylentetraminderivaten einiger N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine wurde das folgende isoliert.



(9.102)

Weitere Substitutionsreaktionen

Alkoholische Natriumsulfidlösungen sind zur Entgiftung der N-Yperite gut geeignet. Durch Substitution der Chloratome bilden sich Thioätherbrücken aus. Das entstehende Produkt



(9.103)

ist ungiftig.

Relativ schnell verläuft die Substitution mit Azetat- oder Thiosulfationen

$$N(CH_2CH_2Cl)_3 \xrightarrow[-\,3Cl^{\ominus}]{+\,3CH_3COO^{\ominus}} N(CH_2CH_2OCOCH_3)_3 \qquad (9.104)$$

$$N(CH_2CH_2Cl)_3 \xrightarrow[-\,3Cl^{\ominus}]{+\,3SSO_3^{2\ominus}} N(CH_2CH_2SSO_3^{\ominus})_3 \qquad (9.105)$$

Das Tris-(2-azetoxyäthyl)-amin ist fast ungiftig. Es ist eine ölige Flüssigkeit. Das mit Natriumthiosulfat entstandene Kondensationsprodukt kristallisiert aus 80%igem Äthanol als $C_6H_{12}N \cdot Na_3O_9S_6 \cdot 4{,}5\,H_2O$ aus. Mit Natriumthiosulfat läßt sich das Tris-(2-chloräthyl)-amin in wäßrigen Lösungen quantitativ bestimmen.

Reaktionen am Aminostickstoff

Das Tris-(2-chloräthyl)-amin ist eine relativ schwache Base. Durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms zeigt es analog anderen Aminen einen koordinativ ungesättigten Charakter. Es ist also befähigt, Verbindungen höherer Ordnung zu bilden. Das Stickstoffatom als Koordinationszentrum tritt als Elektronendonator auf und bevorzugt zwangsläufig Reaktionen mit Substanzen mit einem Elektronendefizit.

Reaktionen zu Ammoniumsalzen

Das Tris-(2-chloräthyl)-amin bildet mit Säuren Salze, so durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure das weiße kristalline Tris-(2-chloräthyl)-ammoniumchlorid, das man auch mit Tris-(2-chloräthyl)-aminhydrochlorid bezeichnet.

$$N(CH_2CH_2Cl)_3 + HCl \rightarrow \left[\overset{\oplus}{H}N(CH_2CH_2Cl)_3\right] Cl^{\ominus} \qquad (9.106)$$

Es sind geruchlose rhombische Kristalle (F 131 °C), die sich leicht in Wasser, verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Azeton lösen. Sie sind wenig löslich in Methanol, Halogenalkanen, Petroläther, Benzin, Benzol und unlöslich in Äther und Hexan.
Setzt man dem Hydrochlorid eine äquivalente Menge Alkalien zu, so bildet sich die Ausgangsbase zurück. Aus einer Natriumkarbonatlösung scheidet sie sich als ölige Tropfen aus.
Das Tris-(2-chloräthyl)-ammoniumchlorid ist eine stabile Verbindung, die jahrelang lagerfähig ist. Es ist ebenso giftig wie das freie Amin und kann zur Vergiftung von Nahrungsmitteln und Gebrauchswasser Verwendung finden.
Analog bilden sich mit anderen Mineralsäuren ebensolche salzartige Ammoniumverbindungen, die man teilweise zur Identifizierung benutzt. Sowohl in wäßrigen oder salzsauren Lösungen als auch in organischen Lösungsmitteln entsteht mit Pikrinsäure das gelbe $(ClCH_2CH_2)_3N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (F 137 °C).

Perchlorsäure ergibt ein graues, erdfarbenes kristallines Anlagerungsprodukt (F 145,5 °C), das sich bei Erwärmung in geschlossenen Gefäßen explosionsartig zersetzt. Anlagerungsprodukte werden weiterhin durch Phosphorwolframsäure, Phosphorantimonsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorjodsäure, Pikrolonsäure und andere gebildet.

Mit Hydrogensalzen starker Säuren, z. B. mit Natriumhydrogensulfat, finden gleiche Reaktionen statt.

Die Überführung des Tris-(2-chloräthyl)-amins in die wasserlöslichen Salze mittels schwachprozentiger Mineralsäuren oder Lösungen von Hydrogensalzen kann zur Entfernung des Kampfstoffs von Großtechnik, von Straßen, von Laborgeräten und selbst von der Schutzbekleidung genutzt werden. Man muß hierbei die korrodierende Wirkung derartiger Lösungen in den einzelnen Fällen berücksichtigen. Auch muß für die Beseitigung der äußeren toxischen wäßrigen Salzlösungen gesorgt werden. Ein Nachwaschen mit viel Wasser macht sich in allen Fällen unbedingt erforderlich.

Zur Entgiftung von Technik und anderen Materialien wird eine 5%ige Chlorwasserstoff- oder Hydrogensulfatlösung empfohlen. 500 g $NaHSO_4/m^2$ sollen zur Entgiftung von Gelände und Straßen ausreichend sein. Nach 30 min müssen die entgifteten Flächen mit viel Wasser abgespült werden.

Analog zu den nichthalogenierten Aminen bzw. Alkyl-Ammonium-Verbindungen bildet das Tris-(2-chloräthyl)-amin mit entsprechenden Schwermetallsalzen Additionsverbindungen mit zum Teil charakteristischen Färbungen.

Bei der Reaktion von Tris-(2-chloräthyl)-ammoniumchlorid oder der freien Base mit Goldchlorid in einer Tetrachlormethanlösung entsteht

$$\left[\overset{\oplus}{\mathrm{HN}}(\mathrm{CH_2CH_2Cl})_3\right]\mathrm{Cl}^{\ominus} + \mathrm{AuCl_3} \rightarrow \left[\overset{\oplus}{\mathrm{HN}}(\mathrm{CH_2CH_2Cl})_3\right]\overset{\ominus}{\mathrm{AuCl_4}} \qquad (9.107)$$

ein gelborange gefärbtes Salz (F 165 °C, Z). Eine analoge Komplexverbindung bildet sich mit Platinchlorid.

Jodmonochlorid fällt aus einer salzsauren Tetrachlormethanlösung des Amins das gelbe, leicht zersetzliche, kristalline Produkt (F 82 °C, Z) der Formel

$$\left[\overset{\oplus}{\mathrm{HN}}(\mathrm{CH_2CH_2Cl})_3\right]\overset{\ominus}{\mathrm{JCl_2}} \qquad (9.108)$$

aus.

Weitere mit Tris-(2-chloräthyl)-amin reagierende Salze sind z. B. Antimon-(V)-chlorid, Kaliumwismutjodid, Kaliumquecksilberjodid, Kadmiumquecksilberjodid, Uranylazetat, Neßlers Reagens, Reineckesalz und Kaliumplatinthiozyanat.

Oxydation

Das Tris-(2-chloräthyl)-amin ist gegenüber Oxydationsmitteln äußerst stabil. Die üblichen Entgiftungsmittel Chlorkalk und Monochloramin reagieren bei normalen Temperaturen in wäßrigen Lösungen wenig oder nicht mit dem Amin. Neben ungiftigen, zum Teil durch Chlorierung entstehenden Produkten verbleibt ein großer Teil nicht umgesetztes Amin im Reaktionsgemisch.

Durch salzsaure Kaliumpermanganatlösung bildet sich in einer langsam verlaufenden Reaktion durch Abspaltung einer Chloräthylgruppe das ungiftige Bis-(2-chloräthyl)-amin bzw. dessen Hydrochlorid $\left[\overset{\oplus}{\mathrm{H_2N}}(\mathrm{CH_2CH_2Cl})_2\right]\mathrm{Cl}^{\ominus}$ mit einem Schmelzpunkt von 213 °C.

Rauchende Salpetersäure setzt sich bei gewöhnlicher Temperatur schnell mit dem Amin zu nicht näher definierbaren Produkten um. Ähnlich reagiert auch Chromschwefelsäure. Beide Säuren eignen sich zur Entgiftung von Laborgeräten.
Das Tris-(2-chloräthyl)-aminoxid erhält man neben anderen Produkten durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid in der Hitze

$$N(CH_2CH_2Cl)_3 + H_2O_2 \rightarrow {}^{\ominus}O\text{—}\overset{\oplus}{N}(CH_2CH_2Cl)_3 + HOH \qquad (9.109)$$

oder durch Ozonierung. Wasserstoffperoxid reagiert in der Kälte mit dem Amin.
Leichter und schneller bildet sich das Aminoxid durch Umsetzung des Amins mit schwach alkalischen organischen Persäurelösungen, z.B. Peressigsäure, Benzoepersäure, Monoperphtalsäure. Das Hydrochlorid des Tris-(2-chloräthyl)-aminoxids hat einen Schmelzpunkt von 91 bis 92 °C. Das Aminoxid ist giftig, so daß die Oxydation, die zum Aminoxid führt, als Entgiftungsreaktion wenig Bedeutung hat.
Die Oxydation im sauren Medium mit Persäure verläuft langsamer. Stickstoffyperitoxide werden in der Krebstherapie angewandt.

Chlorierung

Bei der Chlorierung des Tris-(2-chloräthyl)-amins treten komplizierte Reaktionen auf, die zu einer Vielzahl von Reaktionsprodukten führen.
Damit sich das N-Yperit vollständig umsetzt, müssen im Gegensatz zum Bis-(2-chloräthyl)-thioäther die Chlorierungsmittel im Überschuß angewandt werden. Bei der über mehrere Stufen verlaufenden Reaktion ist die erste Stufe die langsamste.
In ihr wird das tertiäre Amin dealkyliert. Neben anderen Reaktionsprodukten bildet sich das sekundäre Amin. Der entstehende Chlorwasserstoff fällt einen Teil des freien Amins als Ammoniumchlorid. Die Ammoniumverbindung widersteht einer Chlorierung, sofern der gebildete Chlorwasserstoff nicht sofort neutralisiert wird.
Die Chlorierung im alkalischen Medium ist nahezu quantitativ, deshalb ist die Reaktion mit Hypochloritionen für die Entgiftung von Bedeutung.
In ungepufferten Lösungen bildet sich bei der Chlorierung Trichloräthanal, Äthandial und das Bis-(2-chloräthyl)-amin. Das entstehende Ammoniumchlorid der Ausgangsbase kann durch überschüssiges Chlor zum Chloräthanal und Bis-(2-chloräthyl)-amin umgesetzt werden.
In einer mit Hydrogenkarbonat gepufferten Hypochloritlösung (pH 8) wird das Tris-(2-chloräthyl)-amin oder dessen Ammoniumchlorid nach

$$N(CH_2CH_2Cl)_3 + ClO^{\ominus} \rightarrow ClN(CH_2CH_2Cl)_2 + ClCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}H \qquad (9.110)$$

zum Bis-(2-chloräthyl)-chloramin und Chloräthanal fragmentiert.
Bei Behandlung mit Chlorwasserstoff liefert das Bis-(2-chloräthyl)-chloramin unter Abspaltung von Chlor das Bis-(2-chloräthyl)-ammoniumchlorid.

$$ClN(CH_2CH_2Cl)_2 \xrightarrow[-\,Cl_2]{+\,2HCl} \left[\overset{\oplus}{H_2}N(CH_2CH_2Cl)_2\right] Cl^{\ominus} \qquad (9.111)$$

Die komplizierten Vorgänge der Chlorierung sind kaum in allen Einzelheiten darstellbar. Bei der Umsetzung des Tris-(2-cholräthyl)-amins mit dem N-Chlor-2,4,6-trichlorbenzanilid entstehen neben dem Bis-(2-chloräthyl)-amin das Glyoxal mit Äthyläthandial, während drei Äquivalente des N-Chloramids das N-Yperit völlig spalten, indem die 2-Chloräthylgruppen an beiden Kohlenstoffatomen angegriffen werden.

Die Behandlung der tertiären Halogenamine mit trockenen Hypochloriten ist sehr heftig und führt zu Flammerscheinungen. Bei Beachtung entsprechender Vorkehrungen ist es eine schnelle und sichere Entgiftung.

Mit gewöhnlichem Chlorkalk ist die Reaktion gemäßigter und führt zu keiner absoluten Umsetzung zu ungiftigen Produkten.

Bei der Verwendung von Chlorkalk zur Entgiftung von N-Yperit wird der Zusatz von Hydrogensalzen starker Säuren, wie etwa von $NaHSO_4$ oder verdünnter Mineralsäuren, empfohlen. Durch die Chlorentwicklung soll der Entgiftungserfolg bei 95 bis 99% liegen. Das Mischungsverhältnis soll 1 Teil Chlorkalk und 3 Teile $NaHSO_4$ betragen.

Sulfurylchlorid reagiert mit dem Tris-(2-chloräthyl)-amin heftig unter Bildung eines Gemisches aus dem Hydrochlorid der Ausgangsbase und dem des Bis-(2-chloräthyl)-amins. Eine absolute Entgiftung tritt nicht ein.

Monochloramine reagieren bei gewöhnlicher Temperatur selbst im alkalischen Medium nur langsam und teilweise mit dem Tris-(2-chloräthyl)-amin und anderen tertiären halogenierten Aminen.

Hochaktivchlorhaltige Chloramine reagieren in geeigneten organischen Lösungsmitteln vollständig und unter Bildung ungiftiger Produkte. Die genauen Reaktionsabläufe sind nicht näher bekannt.

9.3.3.3. Herstellung

Das Tris-(2-chloräthyl)-amin wird durch Chlorierung des Triäthanolamins mit Thionylchlorid

$$N(CH_2CH_2OH)_3 + 3SOCl_2 \rightarrow N(CH_2CH_2Cl)_3 + 3SO_2 + 3HCl \qquad (9.112)$$

in Benzin, Trichlormethan oder Tetrachlormethan hergestellt. An Stelle des Thionylchlorids können andere Chlorierungsmittel treten.

Wegen der Unbeständigkeit der reinen Base chloriert man das Äthanolammoniumchlorid und setzt aus dem Tris-(2-chloräthyl)-ammoniumchlorid mit Alkalikarbonat oder -hydroxid die reine Base frei.

Das Äthanolamin wird großtechnisch aus Äthylenoxid und Ammoniak nach

$$NH_3 + 3H_2C\!\!-\!\!\!\diagdown\!\!\!\diagup\!\!-\!\!CH_2 \rightarrow N(CH_2CH_2OH)_3 \qquad (9.113)$$
$$\qquad\qquad\quad O$$

hergestellt.

9.3.3.4. Toxische Eigenschaften

Das Tris-(2-chloräthyl)-amin wirkt hautschädigend, als Augengift und bei Inhalation. Da die Ammoniumsalze potentielle Sabotagegifte zur Vergiftung von Wasser und Nahrungsmitteln sind, können Vergiftungen über den Verdauungstrakt auftreten.

Die Hautschädigungen gleichen denen durch Schwefelyperit. Die Resorptionsgeschwindigkeit des Tris-(2-chloräthyl)-amins ist allerdings geringer, was auf eine schwächere Lipoidlöslichkeit zurückzuführen ist. Die nachfolgenden von FRUCTON und BERGEMANN bei 21 bis 23 °C und 46% Luftfeuchte am Unterarm ermittelten Resorptionsgeschwindigkeiten der Stickstoffyperitdämpfe zeigen, daß die Äthylverbindung von den genannten Verbindungen am schnellsten durch die menschliche Haut eindringt.

Bei höheren Temperaturen sind die Verhältnisse etwa gleich.

Erythembildungen treten bei 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-3}$ mg · cm^{-2} auf der Hautoberfläche auf. Mengen über 0,1 mg · cm^{-2} verursachen starke Hautschädigungen und Blasenbildung.

Schwere Hautschädigungen durch Stickstoffyperitdämpfe sind im Gefecht kaum zu erwarten. Nach Expositionszeiten von 15 bis 20 min treten bei Konzentrationen um 400 bis 600 mg · m^{-3} Hautschädigungen in Form von Rötungen und gutartigen Erythemen auf. Die Bildung von Blasen tritt nur durch unmittelbaren Kontakt mit der Flüssigkeit auf. Die Genitalien sind äußerst empfindlich.

Schwere Hautschädigungen verursacht das Tris-(2-chloräthyl)-ammoniumchlorid. Beachtliche Hautschädigungen treten nach Kontakt mit 3%igen, schwere mit 10%igen wäßrigen Lösungen auf.

Zu Schädigungen an den Augen kommt es bei geringen Konzentrationen. 0,7 mg · m^{-3} führen bei einer Expositionszeit von 15 min zu leichten Schädigungen, für die vom Schwefelyperit eine zehnmal höhere Konzentration erforderlich wäre.

Zu Inhalationsgiftwirkungen kommt es besonders bei der Anwendung als Aerosol. Die pathologische Wirkung entspricht der des Schwefelyperits, tritt aber stärker auf.

Die mittlere gefechtsunfähigmachende Konzentration ICt_{50} beträgt 200 mg · min · m^{-3}. Hier kann es zu sehr gefährlichen Vergiftungen kommen. Bereits 2 mg · m^{-3}, 15 bis 20 min ausgesetzt, sollen zur Gefechtsunfähigkeit führen. Die LCt_{50} ist mit 1500 mg · min · m^{-3} ebenso groß wie die des Schwefelyperits.

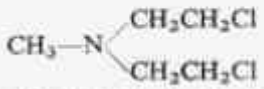
Die für Menschen letale Dosis wird mit 10 bis 20 mg/kg Körpergewicht angegeben.

Äthyl-bis-(2-chloräthyl)-amin	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$
Bis-(2-chloräthyl)-thioäther	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
Tris-(2-chloräthyl)-amin	$0{,}18 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9.15
Resorptionsgeschwindigkeiten verschiedener hautschädigender Kampfstoffe in mg · cm^{-2} · min^{-1}

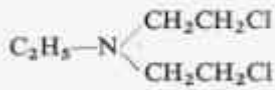
9.3.4. Weitere N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine

Zu den potentiellen Kampfstoffen unter den Halogenalkylaminen sind zu zählen:



(9.114)

N-Methyl-bis-(2-chloräthyl)-amin
(USA) HN-2 (GB) MAB



(9.115)

N-Äthyl-bis-(2-chloräthyl)-amin
(USA) HN-1 (GB) EBA

Beide Verbindungen wurden während des zweiten Weltkriegs in kleinen Mengen bereitgestellt. Die große Bedeutung, die diese und analoge Verbindungen in der Medizin erlangt haben, veranlaßte Chemiker und Mediziner, eine große Anzahl sogenannter N-Yperite bzw. N-Loste darzustellen und zu untersuchen. Es sind etwa 500 derartiger Verbindungen bekannt, die aber als Kampfstoffe ungeeignet sind. Die speziell militärchemisch untersuchten Verbindungen sind in der Tabelle 9.16 zusammengefaßt.

N-Methyl- und N-Äthyl-bis-(2-chloräthyl)-amin verhalten sich chemisch analog dem Tris-(2-chloräthyl)-amin. Sie unterliegen der Dimerisation und der Hydrolyse. Sie werden in gleicher Weise chloriert. Die Methylverbindung ist reaktionsfähiger als das Tris-(2-chloräthyl)-amin. Das zeigt sich unter anderem im Verhalten wäßriger Lösungen.

Eine 1%ige wäßrige Lösung des N-Methyl-bis-(2-chloräthyl)-amins hat nach 2 Tagen bei Zimmertemperatur folgende Zusammensetzung:

- 11% unverändertes Amin;
- 58% N-Methyl-2-hydroxy-2-chlordiäthylammoniumchlorid;
- 2% N-Methyl-bis-(2-hydroxyäthyl)-ammoniumchlorid;
- 22% des Dimerisationsproduktes.

Nach dem dritten Tag fiel der Gehalt an N-Methyl-2-hydroxy-2-chlordiäthylammoniumchlorid auf 35%, während sich das nachfolgende Hydrolyseendprodukt auf 20% erhöhte.

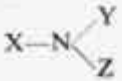
Die Methylverbindung ist zu etwa 12 $g \cdot l^{-1}$ in Wasser löslich. Die gegenüber dem Tris-(2-chloräthyl)-amin größere Löslichkeit ist die Ursache für die schnellere Hydrolyse. Die Äthylverbindung verhält sich etwa wie das Tris-(2-chloräthyl)-amin.

Beide Verbindungen sind flüchtiger als das Tris-(2-chloräthyl)-amin. In ihrer Toxizität sind sie annähernd gleich. Für die Methylverbindung schätzt man die LCt_{50} auf 3000, für die Äthylverbindung auf 1500 $mg \cdot min \cdot m^{-3}$.

9.4. Halogenierte aliphatische Arsine

Wie im Abschnitt 7.1.2. angeführt, gibt es zwei verschiedene Typen arsenorganischer Verbindungen, die militärisch interessieren und von denen die Alkyldichlorarsine hautschädigend wirken. Die militärisch interessanteste Verbindung unter ihnen ist das

Tabelle 9.16 N-Alkyl-N, N-2,2'-dihalogendialkylamine



			Kp	F	ϱ^1	C_{max} bei 25 °C	F Ammonium-chlorid
X	Y	Z	°C (Torr)	°C	g · cm^{-3}	mg · l^{-1}	°C
CH_3	CH_2CH_2Cl	CH_2CH_2Cl	71 (9)	−65	$1{,}1300^{20}$	3,58	110
C_2H_5	CH_2CH_2Cl	CH_2CH_2Cl	85,5 (12)	−34,4	$1{,}0861^{23}$	2,29	141
n-C_3H_7	CH_2CH_2Cl	CH_2CH_2Cl	96 (10)		$1{,}4629^{27}$		
i-C_3H_7	CH_2CH_2Cl	CH_2CH_2Cl	90 (8)				216
CH_2CH_2Cl	CH_2CH_2Cl	CH_2CH_2Cl	126 (10)	−4	$1{,}2093^{25}$	0,120	131
CH_2CH_2Cl	$CH_2CHClCH_3$	$CH_2CHClCH_3$	117 (3)				
CH_3	CH_2CH_2F	CH_2CH_2F	124 (762)				
CH_2CH_2F	CH_2CH_2Cl	CH_2CH_2Cl	115 (13)				
CH_2CH_2F	CH_2CH_2F	CH_2CH_2F	74 (25)				
CH_2CH_2Br	CH_2CH_2Br	CH_2CH_2Br	145 (0,05)				
$CH{=}CH{-}CH_3$	CH_2CH_2Cl	CH_2CH_2Cl	80 (3)				

Lewisit. Das Methyl- und Äthyldichlorarsin kam im ersten Weltkrieg mehrfach zur Anwendung, wobei mehr auf ihre allgemeingiftige Wirkung Wert gelegt wurde. Deshalb ordnete man sie den sogenannten «Grünkreuzkampfstoffen» zu. Später zählte man sie wegen ihrer hautschädigenden Wirkung zu den «Gelbkreuzkampfstoffen».

Das faschistische Deutschland verfügte während des zweiten Weltkriegs über große Mengen arsenorganischer Verbindungen, besonders über das Phenyldichlorarsin und über ein Gemisch verschiedener Arsenorganyle, das sogenannte Arsinöl, die zur Herstellung taktischer Gemische dienten. In den westlichen Staaten war es neben Lewisit das Methyl- und Äthyldichlorarsin.

In der älteren westlichen Literatur findet man einige Hinweise über Versuche, die toxische Wirksamkeit organischer Dichlorarsine zu verbessern. Unter anderem wurde 1948 das 4-(2-chloräthylthio)-phenyldichlorarsin

(9.116)

hergestellt.
Diese Verbindung hat eine geringere hautschädigende Wirkung als Schwefelyperit, ist aber zugleich ein starker Reizstoff.

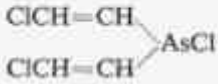
9.4.1. Struktur-Wirkungsbeziehungen, Wirkung

In den dreibindigen Arsenorganylen übt das Arsenatom eine toxischere Wirkung aus als etwa das Schwefel- oder Stickstoffatom in den toxischen halogenierten Aminen und Thioäthern. Bekanntlich sind die fünfbindigen organischen Arsenverbindungen wenig giftig und deshalb militärisch uninteressant. Neben einer allgemeinen Toxizität sind arsenorganische Verbindungen vom Typ $R\text{-}AsX_2$, mit R=Alkyl, Aryl (substituiert oder unsubstituiert) und X=Halogenatome hautschädigend.
Der wirkungsvollste Vertreter ist das 2-Chloräthenyldichlorarsin (Lewisit).

$$ClCH{=}CH{-}AsCl_2 \qquad (9.117)$$

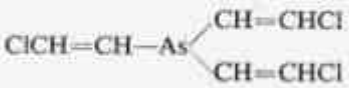
Die hautschädigende Wirkung ist am stärksten bei Verbindungen, die die Gruppe $-AsCl_2$ enthalten.
Treten an die Stelle der Chloratome andere Atome und Atomgruppen, so verursachen solche Verbindungen geringere oder keine Hautschädigungen. Ausnahmen sind hierbei Verbindungen, die neben einem nicht halogenierten Alkyl als 2. und 3. Valenz ein halogeniertes Alkyl enthalten. Sie sind in ihrer Struktur mit denen der N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine vergleichbar.
Ist R ein Aryl, so nimmt die reizerregende Wirkung dieser Verbindungen im Vergleich zu Alkylverbindungen zuungunsten der hautschädigenden zu (vgl. Abschn. 4.1.2.). Durch Verlängerung der Alkylkette verringert sich die hautschädigende Wirkung, so daß die Zahl der militärisch interessierenden Verbindungen begrenzt ist.

Ein treffendes Beispiel für die Änderung der pharmakologisch-toxischen Wirkung findet man in der Reihe der 2-Chloräthenylarsine, die primär (9.117), sekundär (9.118) und tertiär (9.119) auftreten können.



(9.118)

Bis-(2-chloräthenyl)-dichlorarsin



(9.119)

Tris-(2-chloräthenyl)-arsin

(9.117), das Lewisit, ist ein typischer hautschädigender Stoff, der in völlig reiner Form nur geringe Reizerscheinungen hervorruft, während (9.118) eine relativ stark reizende Verbindung mit einer geringeren hautschädigenden Wirkung ist. (9.119) hat, obwohl es noch beträchtlich toxisch ist, eine vielfach geringere Reizwirkung als (9.118). (9.118) und (9.119) kommen als Begleitstoffe im Lewisit vor. Ähnliche Parallelitäten bestehen bei den halogenierten Alkylarsinen wie etwa dem Methyldichlor-, Dimethylchlor- und dem Trimethylarsin.

Wirkung auf die Haut

Das Lewisit als typischer Vertreter der Alkyldichlorarsine wirkt als Kontaktgift ähnlich wie das Schwefel- oder Stickstoffyperit. Durch die Haut wird es schneller als diese aufgenommen. Unmittelbar nach dem Kontakt auf der Hautoberfläche entwickelt sich die Hautschädigung ohne Latenzzeit.

Aus dem zunächst gelbroten Erythem bildet sich nach dem Grad der Verletzung nach 10 bis 15 h die erste Blase, die mit einer gelblichen Flüssigkeit gefüllt ist. Die kleinen Blasen fließen zu einer großen Blase zusammen, die nach 4 bis 5 Tagen zusammenfällt.

Obwohl die nekrotischen Zerstörungen tiefgreifender als beim Schwefelyperit sind, bildet sich die Epidermis relativ schnell aus, so daß sich der Heilungsprozeß schneller vollzieht und die Gefahr von Infektionen geringer ist. Lewisitschäden zeigen nach dem 5. Tag eine sichtbare Besserung.

Büscher hat die unterschiedliche Tendenz einer Schwefelyperit- und Lewisitverletzung in einem Versuch an einem Unterarm unter gleichen Bedingungen festgehalten. Er wird hier, auf das Wesentlichste gekürzt, wiedergegeben.

Dampfförmiges Lewisit und die Dämpfe anderer Alkyldichlorarsine rufen auf der Haut und bei relativ hohen Konzentrationen nach etwa 5 h die ersten Merkmale hervor. Sie gehen meist über das Erythemstadium nicht hinaus und klingen nach 2 bis 4 Tagen wieder ab.

	Lewisit	Schwefelyperit
Aufbringen des Tropfens	leichtes Brennen	nichts
nach 5 min	Tropfen ist völlig in die Haut diffundiert	langsame Resorption
nach 14 min	Erythembildung	noch keine völlige Resorption
nach 30 min	Brennen und Ausbreitung des Erythems	nichts
nach 1 h 45 min	Ödembildung; Rötung hebt sich von der Umgebung ab	nichts
nach 2 h 15 min	dunkelrote Färbung	leichte, fleckenartige Rötung
nach 3 h 15 min	starkes Brennen; Erythemfläche 12 cm × 15 cm	Erythemfläche 3,5 cm × 4 cm; gelblich-rote Färbung
nach 4 h 30 min	verstärktes Brennen	keine Empfindungen
nach 5 h 15 min	Entzündungsherd etwa 3mal größer als der des Yperits	starkes Erythem, Verfärbung ebenso intensiv wie beim Lewisit, starker Juckreiz
nach 6 h	Gewebe quillt auf	ödematöse Aufquellung; Peripherie wallartig
nach 13 h	kirschrote Blasen in der Mitte des Herdes, umgeben von kleinen feinen Blasen	Entzündungsherd grenzt sich mehr vom gesunden Gewebe ab; an der Peripherie ein schwachroter Hof
nach 15 h	Zusammenfluß der Blasen; Blasen haben gelbe Farbe; an den Seiten grünlich getönt	scharfe Abgrenzung vom gesunden Gewebe; keine Blasenbildung; Entzündungsherd gelblichweiß
nach 24 h	aus allen Blasen hat sich eine große gebildet (12 cm lang, 7 cm breit, 4 cm hoch); Hautgewebe ringsherum intensiv rot, blasig aufgelockert	Bildung von Bläschen an der Peripherie (Perlenschnüre); Blasen verschmelzen miteinander
nach 32 h	Blaseninhalt ist entleert; weißgelbliche klare Flüssigkeit	Blase an Blase; von Blasen eingeschlossenes Feld ist blaß
2. Tag	Wundfläche der abgetragenen Blase ist rot und entzündlich	Blasen verflachen; im Zentrum noch keine Blasenbildung
3. Tag	Wundfläche schmutziggelb belegt	wenig verändert, Arm wird ödematös und schwillt an (teigig)
4. Tag	eitrige Sekretion läßt nach	Blasen neigen weiter zur Verflachung; Umgebung des Entzündungsherdes stark gerötet

Fortsetzung der Tabelle von S. 309

	Lewisit	Schwefelyperit
6. Tag	Heilung beginnt	Pigmentierung (blaurot) der Umgebung
8. Tag	starke Absonderung der Wundfläche; leichtes Bluten	Pigmentierung wird dunkler (braun)
10. Tag	Fortschreiten der Heilung; bei nicht abgetragener Blasenhaut ist der Blaseninhalt eingetrocknet	Blasen reißen leicht auf; Ausbreitung der Pigmentation
12. Tag	weitere Abstoßung des nekrotischen Gewebes; bei nicht abgetragener Blasenhaut Peripherie schwärzlich	unter der leicht verletzbaren Epidermis ausgedehnte, zähe, festhaftende nekrotische Massen
14. Tag	Fortschreiten der Heilung; die Blasenhaut blättert ab, darunter die gesunde Haut	schwerste nekrotische Zerstörungen
15. bis 20. Tag	Überhäutung; in der Mitte einige nekrotische Inseln; später Verheilung; Neigung zur Furunkelbildung	Höhepunkt der Verletzung; die nekrotischen Zerstörungen haben zugenommen
26. Tag	geheilt	nekrotisches Gewebe ist noch nicht einmal abgestoßen

Wirkung auf die Augen

Die Augen werden durch Alkyldichlorarsine schon bei geringen Konzentrationen angegriffen. Brennen, Schmerzen, Lichtscheuheit, Tränenfluß und Schließen der Augen sind die Folgen. Größere Konzentrationen bewirken Lidkrampf. Dringen Tropfen in das Auge ein, so kommt es nach 7 bis 10 Tagen zum Verlust des Glaskörpers.

Wirkung auf die Atmungsorgane

Bei der Inhalation werden zunächst die oberen Atmungsorgane betroffen. Es kommt zu starken Reizerregungen wie Husten, Schnupfen, Kratzen und Niesen. Bei leichten Vergiftungen klingen diese Erscheinungen nach einigen Stunden ab, halten aber bei schweren Vergiftungen mehrere Tage an.

Schwere Vergiftungen äußern sich außerdem in Übelkeit, Kopfschmerzen, Stimmlosigkeit, Erbrechen und allgemeinem Unwohlsein. Sie führen je nach dem Grad der Vergiftung zur Bronchopneumonie. Atemnot und Brustkrämpfe sind die Anzeichen einer komplizierten Vergiftung, deren Ausgang letal sein kann.

Wirkung auf den Magen-Darm-Kanal

Perorale Aufnahmen der Alkyldichlorarsine können nach einigen Stunden tödlich verlaufen. Kurz nach der Einnahme des Giftes kommt es zu einem starken Speichelfluß und sehr schmerzhaftem Erbrechen. Kolikartige Schmerzen und blutige Durchfälle deuten auf schwere Vergiftungen hin. Bei zusätzlichen Arsenintoxikationen allgemeiner Art sind in allen Fällen schwere Vergiftungen zu erwarten. Sie äußern sich in Schwäche, Schwindelgefühl, Erbrechen usw. In schweren Fällen kommt es zu Verweigerung der Nahrungsaufnahme, Apathie, Abfall des Blutdrucks und anderen Auswirkungen der vielfältigen Organschädigungen (Nieren, Leber, Milz, Zentralnervensystem).

9.4.2. Allgemeine Eigenschaften

Die Alkyldichlorarsine sind entsprechend ihrer chemischen Konstitution als monoalkylierte Arsenhalogenide bzw. -chloride aufzufassen. Ihre chemischen Eigenschaften werden durch die Arsinstruktur und durch ihr Verhalten als Arsenchlorid bestimmt. Sie sind als Arsine oxydierbar.

Als Halogenid eines Elements der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente unterliegen sie leicht der Hydrolyse unter Bildung des entsprechenden Arsinoxids.

$$R{-}AsCl_2 + HOH \rightarrow R{-}As{=}O + 2HCl \qquad (9.120)$$

Entgegen den Aminen zeigen sie keine basische Reaktion und sind demzufolge nicht in der Lage, mit Säuren Salze zu bilden.

Tritt als Radikal ein Alkenyl auf, wie es beim 2-Chloräthenyldichlorarsin der Fall ist, so äußert sich der ungesättigte Charakter der Verbindung unter anderem in der leichten Anlagerung von Halogenatomen und in der relativ leichten Abspaltbarkeit des Alkenyls vom Zentralatom.

Die Alkyldichlorarsine sind Flüssigkeiten mit stechendem Geruch. Mit Wasser sind sie nur begrenzt mischbar.

Zweckmäßigerweise wird das Phenyldichlorarsin dieser Gruppe mit zugeordnet.

9.4.3. 2-Chloräthenyldichlorarsin

$$ClCH{=}CH{-}As\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \qquad (9.121)$$

Andere chemische Bezeichnungen: 2-Chlorvinyldichlorarsin, β-Chlorvinylarsindichlorid,

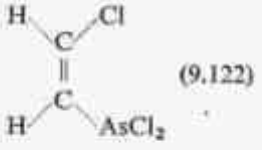
übliche Bezeichnungen und Abkürzungen: (D) Lewisit (USA) Lewisite, L, M-1 (2. Weltkrieg)

Das Lewisit wurde gegen Ende des ersten Weltkriegs in die Bewaffnung der amerikanischen Armee aufgenommen, kam aber nicht mehr zum Einsatz. Das hergestellte Produkt war stark

verunreinigt und bestand aus einem Gemisch des primären, sekundären und tertiären Arsins, der sogenannten Lewisite A, B und C.
Die Untersuchungen an den Chloräthenylarsinen erfolgten 1917 unabhängig voneinander in Deutschland und in den USA. Die Bezeichnung Lewisit geht auf den amerikanischen Chemiker Lewis zurück. In Deutschland lehnte man diese Verbindungen als Kampfstoffe ab.
Nach dem ersten Weltkrieg wurden in den USA neue Verfahren zur Herstellung eines stabileren und reineren Lewisits ausgearbeitet. Während des zweiten Weltkriegs verfügte die USA-Armee über beträchtliche Lewisitvorräte. In Anbetracht wirksamerer Kampfstoffe mit wesentlich günstigeren physikalisch-chemischen Eigenschaften wird dem Lewisit keine große militärische Bedeutung beigemessen. Bemerkenswert ist jedoch seine relativ einfache und auch billige Herstellung, wodurch es auch Staaten mit einer nicht so umfangreichen chemischen Industrie leicht zugänglich ist.

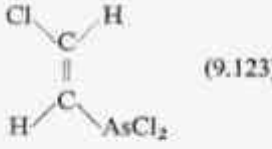
9.4.3.1. Physikalische Eigenschaften

In der älteren Literatur sind die Angaben über die physikalischen Eigenschaften des 2-Chloräthenyldichlorarsins widerspruchsvoll, weil man lange Zeit nicht in der Lage war, ein reines Produkt herzustellen. Militärisch begnügte man sich mit einem stabilisierten technischen Produkt.
Das technische Produkt hat einen starken, aufdringlichen Geraniengeruch. Das gereinigte Produkt ist geruchlos. Das technische Lewisit ist eine ölige, dunkelbraune Flüssigkeit mit einem Erstarrungspunkt um -10 bis $-15\,^{\circ}C$. Bereits unterhalb $10\,^{\circ}C$ wird das technische Lewisit merklich zähflüssiger.
Da das Lewisit ein 1,2-disubstituiertes Äthen darstellt, sind stereoisomerische Voraussetzungen vorhanden. Vom 2-Chloräthenyldichlorarsin sind das cis- und das trans-Isomere bekannt.



(9.122)

cis-2-Chloräthenyldichlorarsin
(cis-Lewisit oder iso-Lewisit)



(9.123)

trans-2-Chloräthenyldichlorarsin
(trans-Lewisit oder Lewisit)

Das cis-Isomere bildet sich bei der thermischen Zersetzung und durch die Bestrahlung der trans-isomeren Verbindung mit ultravioletten Licht (300 bis 400 nm).
Lewisit löst sich in Wasser zu etwa $0{,}5\ g \cdot l^{-1}$. In Halogenalkanen, Alkoholen und in Benzin ist es gut löslich. Lewisit löst sich auch leicht in tierischen Fetten und Ölen. Wegen seiner Mischbarkeit mit anderen chemischen Kampfstoffen, wie mit Schwefelyperit, Diphosgen und verschiedenen phosphororganischen Verbindungen, eignet es sich als Komponente taktischer Gemische.
In Leder, Gummi, Holz, Textilien und ähnlichen Materialien dringt das Lewisit schneller ein als die Yperite.

Tabelle 9.17 Physikalische Angaben über Lewisite

		cis-Lewisit	trans-Lewisit
F	°C	−44,7	−2,4
Kp_{760}	°C	169,8	196,6
p_s bei 25 °C	Torr	1,562	0,40
C_{max} bei 20 °C	$mg \cdot l^{-1}$	2,3	4,5
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,8598	1,8793

9.4.3.2. Chemische Eigenschaften

Bei der Thermolyse bilden sich aus dem 2-Chloräthenyldichlorarsin das sekundäre und das stark nach Geranien riechende tertiäre Arsin. Diese zerfallen bei längerer Wärmeeinwirkung weiter. Diese Zersetzungserscheinungen sind schon bei einer kurzzeitigen Erwärmung, wie sie etwa bei der Detonation auftreten, beträchtlich. Selbst bei der Anwendung von reinem, geruchlosem Lewisit nach der Detonationsmethode würde ein aufdringlicher Geraniengeruch bemerkbar sein.
Durch die Dichlorarsingruppe —$AsCl_2$ und durch den ungesättigten Charakter der Doppelbindung ist das Lewisit chemisch relativ unstabil.
Lewisit greift hochwertige Stähle nicht an, korrodiert aber Aluminium und seine Legierungen. Zur Lagerung in Geschossen und Bomben werden dem Lewisit Stabilisatoren zugesetzt, da gewöhnliches Eisen eine Zersetzung in das sekundäre und tertiäre Lewisit katalytisch fördert.
Die Lewisitisomeren können durch ihr unterschiedliches Verhalten in kalten Alkalilaugen unterschieden werden. Sonst unterscheiden sie sich chemisch kaum.

Hydrolyse

Die —$AsCl_2$-Gruppe als Säurechlorid bestimmt die Hydrolyse von Lewisit. Es wird relativ schnell unter Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure und unter Bildung von 2-Chloräthenylarsinoxid hydrolysiert.

$$ClCH{=}CH{-}AsCl_2 \xrightarrow[-\,2HCl]{+\,HOH} ClCH{=}CH{-}As{=}O \qquad (9.124)$$

Das 2-Chloräthenylarsinoxid ist ein weißer, kristalliner Stoff, der bei 143 °C schmilzt. Das Oxid des cis-Isomeren schmilzt bei 131 °C. Es wirkt als Blutgift und zeigt in geeigneten Lösungsmitteln noch eine beträchtliche hautreizende Wirkung.
Lewisit hydrolysiert sehr schnell, eine für einen chemischen Kampfstoff nachteilige Eigenschaft, die es nur erlaubt, daß das Lewisit bei günstigen meteorologischen Verhältnissen zur Anwendung kommen kann.

Schwache Alkalien fördern bereits die Hydrolyse. Verdünnte Ammoniaklösungen reichen aus, um das 2-Chloräthenyldichlorarsin in das Oxid überzuführen. In der Kälte wird es durch Alkalien nach

$$ClCH{=}CH{-}AsCl_2 \xrightarrow[-\,3NaCl]{+\,6NaOH} Na_3AsO_3 + CH{\equiv}CH + 3HOH \qquad (9.125)$$

zum Natriumarsenit, Natriumchlorid und Äthin umgesetzt. Das cis-Lewisit löst sich in kalter Natriumhydroxidlösung ohne Äthinentwicklung. Es bildet sich das Natriumsalz der Arsinsäure. Erst oberhalb 40 °C entwickelt sich Äthin. Dieses Verhalten dient zur Unterscheidung beider Isomeren.
Da die Umsetzungen von Lewisit mit Alkalilaugen quantitativ verlaufen, werden sie analytisch oder zur Entgiftung genutzt.
Ähnlich reagiert Lewisit in wäßrigen Natriumsulfidlösungen. Hier bilden sich nach

$$2ClCH{=}CH{-}AsCl_2 \xrightarrow[-\,6NaCl]{+\,3Na_2S} As_2S_3 + 2CH{\equiv}CH \qquad (9.126)$$

das Arsen(III)-sulfid und Äthin.

Weitere Reaktionen

Schwefelwasserstoff bildet mit 2-Chloräthenyldichlorarsin in alkoholischer Lösung ein Arsinsulfid mit starker Reizwirkung.

$$ClCH{=}CH{-}AsCl_2 \xrightarrow[-\,2HCl]{+\,H_2S} ClCH{=}CH{-}As{=}S \qquad (9.127)$$

Durch Oxydationsmittel wie Hypochlorite, Peroxide und Salpetersäure wird das Lewisit zur 2-Chloräthenylarsonsäure (nadelförmige Kristalle, F 130 °C) oxydiert.

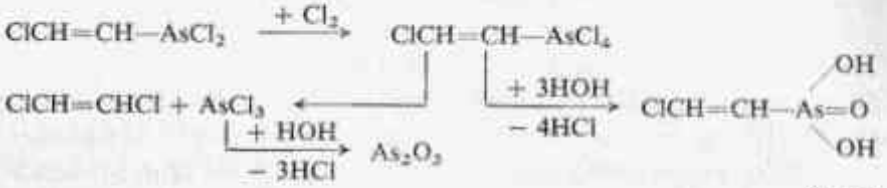
$$ClCH{=}CH{-}AsCl_2 \xrightarrow[-\,2HCl]{+\,2[O]\,+\,2HOH} ClCH{=}CH{-}As(=O)(OH)_2 \qquad (9.128)$$

Mit basischem Kalziumhypochlorit verläuft die Reaktion nach

$$2ClCH{=}CH{-}AsCl_2 + 2ClO^{\ominus} + 4HO^{\ominus} \xrightarrow[-\,6Cl^{\ominus}]{} 2ClCH{=}CH{-}As(=O)(OH)_2 \qquad (9.129)$$

Die Arsonsäure ist physiologisch unwirksam. Lewisit läßt sich durch Oxydation am zweckmäßigsten entgiften.
Die *Chlorierung* von Lewisit ist vom Medium abhängig. In nichtwäßrigen Lösungsmitteln erfolgt eine Addition in der Äthenylgruppe. In wäßrigen Lösungen bildet sich

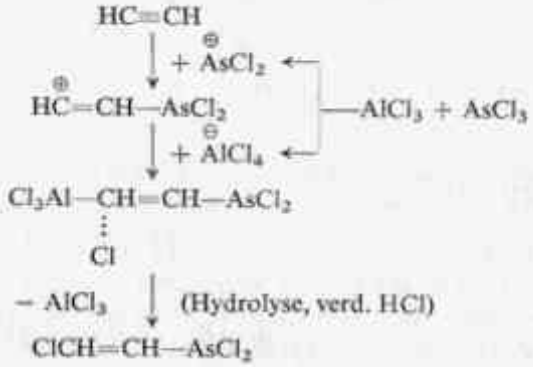
das unbeständige Tetrachlorarsin, das durch das Wasser zur Arsonsäure umgesetzt wird. Unter geeigneten Bedingungen zerfällt das Tetrachlorarsin in Arsen(III)-chlorid und Dichloräthan, wobei das Arsen-(III)-chlorid weiter hydrolysiert.



(9.130)

9.4.3.3. Herstellung

Die industrielle Herstellung des Lewisits erfolgte in den USA durch Umsetzung von Arsen-(III)-chlorid mit Äthin in Gegenwart eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators wie Aluminium-(III)-chlorid oder Quecksilber(II)-chlorid. Die Herstellungstechnologie ist unkompliziert. Das getrocknete Äthin wird in das Reaktionsgemisch aus Arsen-(III)-chlorid und Katalysator bei einer Temperatur unter 50 °C unter Turbulenz eingeleitet.



(9.131)

Nach einem Trennungs- und Reinigungsprozeß wurde ein 85 bis 90%iges Produkt mit einem Anteil bis zu 10% sekundärem Lewisit erhalten. Das tertiäre Lewisit und Arsen(III)-chlorid ist in diesem technischen Produkt nur in geringen Mengen enthalten.

9.4.3.4. Toxische Eigenschaften

Das Lewisit wirkt hautschädigend und als Augengift. Durch Inhalation der Dämpfe und Aerosole kommt es zu allgemeinen Vergiftungserscheinungen.

Die hautschädigende Wirkung tritt nach dem Kontakt mit flüssigem Lewisit ohne Latenzzeit auf. Auf der Hautoberfläche bilden sich Erytheme bei Dosen von etwa 0,05 bis 0,1 mg · cm^{-2} Hautoberfläche. Unbedingt zur Blasenbildung führen Mengen von 0,2 mg · cm^{-2} Hautoberfläche. Durch dampfförmiges Lewisit entstehen nach

einer Expositionszeit von 15 min bei Konzentrationen um 10^4 mg · m^{-3} auf der Hautoberfläche Blasen.
Tödlich wirken nach VEDDER etwa 50 mg · m^{-3} bei einer Expositionszeit von 30 min, gleichbedeutend mit einer Konzentration von 300 bis 500 mg · m^{-3} bei Expositionszeiten um 5 min. Die LCt_{50} wird auf 1300 mg · min · m^{-3} geschätzt. Etwa 800 mg × min · m^{-3} führen zu schweren Vergiftungen mit mehrwöchiger Kampfunfähigkeit. Die mittlere außergefechtsetzende Konzentration ICt_{50} beträgt etwa 300 mg · min · m^{-3}. Bereits 150 mg · min · m^{-3} bewirken Rötung der Augen und Anschwellen der Augenlider. Diese Augenschädigungen verlaufen günstiger als beim Schwefel- oder Stickstoffyperit.
Die Perkutandosis für Menschen wird mit 20 mg/kg Körpergewicht angegeben.

9.4.4. Weitere Alkyldichlorarsine

Von den Alkyldichlorarsinen zählt man zu den möglichen chemischen Kampfstoffen

CH_3AsCl_2 (9.132)
Methyldichlorarsin (D) Methyldick (USA) MD

$C_2H_5AsCl_2$ (9.133)
Äthyldichlorarsin (D) Dick (USA) ED

$C_6H_5AsCl_2$ (9.134)
Phenyldichlorarsin (USA) PD

Es handelt sich um Verbindungen, die als Kampfstoffe bereits im ersten Weltkrieg eingesetzt wurden oder sich im zweiten Weltkrieg im Bestand imperialistischer Armeen befanden.
Das Phenyldichlorarsin setzte man bereits im ersten Weltkrieg als Lösungsmittel für den reizerregenden Kampfstoff Diphenylchlorarsin ein. Im faschistischen Deutschland war es Bestandteil des «Arsinöls», das aus 50% Phenyldichlorarsin, 35% Diphenylchlorarsin, 5% Triphenylarsin und 5% Arsen(III)-chlorid bestand und als Mischungskomponente für Yperite oder zur Herstellung von Diphenylchlorarsin diente.
Methyl-, Äthyl- und Phenyldichlorarsin sind im reinen Zustand farblose Flüssigkeiten. Die technischen Produkte sind dunkel, eventuell leicht gelb gefärbt.
Die Flüchtigkeit des Phenyldichlorarsins entspricht etwa der des Schwefelyperits. Die aliphatischen Vertreter sind flüchtiger.
In Wasser sind sie wenig löslich und mit Ausnahme des Phenyldichlorarsins darin auch relativ unbeständig. Das Phenyldichlorarsin wird selbst bei Erwärmung praktisch nicht hydrolysiert.
Chemisch verhalten sich diese Verbindungen analog zum Lewisit.
Alle drei Verbindungen wirken stark reizerregend auf die oberen Atemwege. Ihre hautschädigende Wirkung ist nicht so stark ausgeprägt wie beim Lewisit. Sie wirken wie dieses, jedoch ohne Latenzzeit und bilden Blasen.
Die Augenschädigungen übertreffen in ihrer Heftigkeit die des Schwefelyperits, zeigen aber relativ bessere Heiltendenzen.

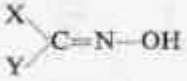
Tabelle 9.18 Eigenschaften ausgewählter Alkyldichlorarsine

		CH_3AsCl_2	$C_2H_5AsCl_2$	$C_6H_5AsCl_2$
F	°C	−42,5	−65	−20
Kp_{760}	°C	132,5	155,3	256
p_s	Torr	10,83 (25 °C)	2,29 (22,5 °C)	0,014 (15 °C)
C_{max} bei 20 °C	$mg \cdot l^{-1}$	74,4	20	0,4
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,836	1,66	1,654
Löslichkeit in:				
– Wasser	$g \cdot l^{-1}$	1	1	unlöslich
Wirkung auf die oberen Atemwege:				
Schwellenkonzentration	$mg \cdot m^{-3}$	2	5	5
ICt_{50}	$mg \cdot min \cdot m^{-3}$	25	10	16
Wirkung auf die Hautoberfläche:				
– Hautschädigung	$mg \cdot cm^{-2}$	0,1–0,5	0,1–0,5	–
– Blasenbildung	$mg \cdot cm^{-2}$	3–5	2	–
tödlich (inh.):				
LCt_{50}	$mg \cdot min \cdot m^{-3}$	5000	4000	4000

Als Inhalationsgifte wirken sie lungenschädigend. Die Einatmung führt zu Bronchopneumonie und zum Lungenödem. Je nach der aufgenommenen Konzentration können schwere Vergiftungen einen letalen Ausgang haben.

9.5. Halogenierte Oxime

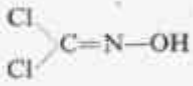
Während des zweiten Weltkriegs wurden in Deutschland und vermutlich auch in anderen Ländern auf Grund der bereits vor Ausbruch des Krieges begonnenen Untersuchungen die sogenannten Nesselstoffe in die Bewaffnung der Armeen aufgenommen. Dabei handelte es sich um halogenierte Oxime (Aldoxime) mit der Grundstruktur



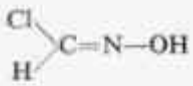
(9.135)

in der X oder Y Halogenatome, Halogenalkyle oder Zyangruppen sein können.
Diese Verbindungen verursachen eine vielfältige Giftwirkung und zeichnen sich durch die gleiche Polyvalenz aus, wie sie vom Lewisit oder Yperit her bekannt ist. Es sind starke, reizerregende, auf den oberen und unteren Atemtrakt wirkende, lungenschädigende und zu starken Hautschädigungen führende Substanzen mit einer nicht unbeträchtlichen allgemeingiftigen Wirkung.

Die militärisch interessanteste Verbindung dieser Gruppe ist das Dichlorformoxim das sogenannte Phosgenoxim (9.136).



(9.136)



(9.137)

Bereits bevor diese und analoge Verbindungen 1929 (PRANDTL, SENNEWALD) hergestellt wurden, beschäftigten sich NEF und SCHOLL (1894) bei ihren Arbeiten über die Knallsäure mit dem Monochlorformoxim (9.137).

1934 wies HACKMANN auf die mögliche Verwendung des Phosgenoxims als Kampfstoff hin. Überrascht von ihrer enormen toxischen Wirkung, schrieb er: «Es gibt in der organischen Chemie wenig Stoffe, die eine so heftige Wirkung auf den menschlichen Organismus ausüben wie diese Verbindung.»

Die halogenierten Oxime sind schnellwirkende Substanzen, die sich aber wegen ihrer chemischen Instabilität nur als kurzwirkende Kampfstoffe, besonders in Überraschungsmomenten, eignen.

9.5.1. Wirkung

Wirkung auf die Haut

In fester und flüssiger Form wirken die halogenierten Oxime ohne Latenzzeit mehr oder weniger stark nach Kontakt auf der Hautoberfläche. Nach heftigem Brennen, starken Schmerzen und einem Gefühl des Absterbens kommt es zu Schwellungen (Quaddeln), äußerst schmerzhaften Entzündungen und zur Bildung weißer Blasen. Schwere nekrotische Zerstörungen komplettieren die Hautschädigungen.
Die Heilungstendenz der entstehenden Wunden ist schlecht. Sie sind ein Herd für sekundäre Infektionen. Die Behandlung kann mehrere Wochen in Anspruch nehmen. Typisch ist, daß sich die Nesselwirkung von der Kontaktstelle über den ganzen Körper ausbreiten kann, zumindest aber größere Bereiche erfaßt. Das Nesseln ist schon beim Auftreffen von Aerosolpartikeln auf Hände oder Gesicht so intensiv und unangenehm, daß es bei den Geschädigten zur Handlungsunfähigkeit führt.

Wirkung auf die Augen

Die Folgen der Augenreizwirkung bestehen sofort in starkem Tränenfluß, Augenschmerzen, Binde- und Hornhautentzündungen, Beeinträchtigung der Sehschärfe und bei starken Schädigungen zeitweiliger Blindheit.

Wirkung auf die Atmungsorgane

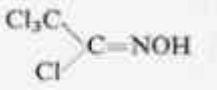
Geringste Konzentrationen von Dämpfen und Aerosolen der Halogenoxime reizen die oberen Atemwege. Es treten sofort Hustenanfälle, Schmerzen im oberen Atemtrakt und andere Erscheinungen auf.

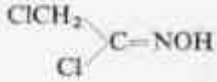
Als Inhalationsgift sind sie in ihrer Wirkung mit dem Phosgen vergleichbar. Ihre chemische Konstitution ähnelt der des Phosgens (s. Abschn. 10.2.3.). Sie verursachen ein Lungenödem. Schwere Vergiftungen führen zu Störungen des Blut- und Zentralnervensystems.

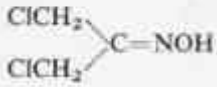
Durch Resorption der Halogenoxime treten auch bei Hautschädigungen allgemeine Vergiftungserscheinungen auf wie Kopfschmerzen, Angstgefühl, Appetitlosigkeit und allgemeine Schwäche.

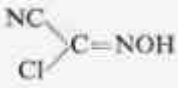
9.5.2. Allgemeine Eigenschaften

Monochlorformoxim, Dichlorformoxim (9.137, 9.136) und das Trichlormethylchlorformoxim (9.138) sind kristalline Substanzen, die sich mit Ausnahme von (9.138) in Wasser gut lösen. In der einschlägigen Literatur wurden weiter erwähnt: Chlormethylchlorformoxim (9.139), Bis-(chlormethyl)-formoxim (9.140), Zyanchlorformoxim (9.141), Dibromformoxim (9.142) und Fluorchlorformoxim (9.143).

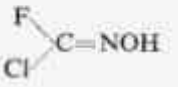

(9.138)


(9.139)


(9.140)


(9.141)

(9.142)

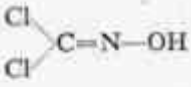

(9.143)

Die Löslichkeit der Halogenalkylverbindungen in Wasser ist begrenzt. Es sind Flüssigkeiten.
Die Halogenoxime lassen sich unter Normaldruck nicht unzersetzt destillieren. Ihre Flüchtigkeit ist groß.
Chemisch sind die nichtalkylierten gegenüber den alkylierten Verbindungen unbeständiger. Die Halogenoxime polymerisieren bei längerer Lagerung. Durch Wasser zerfallen sie mehr oder minder schnell in Kohlendioxid, in Halogenwasserstoffsäure und in Hydroxylamin.

$$X_2C{=}NOH \xrightarrow[-\,CO_2,\,-\,HX]{+\,2HOH} NH_2OH \cdot HX \qquad (9.144)$$

Die Hydrolyse wird sowohl durch Alkalien als auch durch Säuren gefördert.

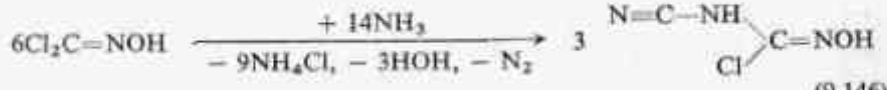
9.5.3. Dichlorformoxim



(9.145)

Andere chemische Bezeichnungen:
Phosgenoxim, Dichlorformaldoxim

Reines Dichlorformoxim besteht aus farblosen prismatischen Kristallen. Das technische Produkt ist eine gelbbraune Flüssigkeit mit einem eigenartigen penetranten Geruch. Der Schmelzpunkt der kristallinen Verbindung wird im Bereich von 39 bis 40 °C angegeben, der Siedepunkt bei 760 Torr mit 129 °C, bei 29 Torr mit 53 bis 55 °C.
Reines Dichlorformoxim verdampft schnell. Der Dampfdruck des technischen Produkts ist hoch. Die Sättigungskonzentration beträgt 20 bis 25 mg · l^{-1}.
Die Verbindung ist hygroskopisch. Sie läßt sich bei −15 °C mehrere Monate in Abwesenheit von Feuchtigkeit unzersetzt aufbewahren, während sie unter normalen Bedingungen (besonders bei Lichteinwirkung) zur Polymerisation neigt.
Dichlorformoxim greift selbst im gasförmigen Zustand Gummi an.
Dichlorformoxim löst sich leicht in Äther, Alkoholen und Halogenalkanen und ist in diesen Lösungen beständig. Sehr beständig sind seine Essigsäureäthylesterlösungen.
In Wasser löst es sich langsam, aber völlig auf, es wird hydrolysiert. Die wäßrigen Phosgenoximlösungen reagieren heftig mit Alkalihydroxiden, Alkalikarbonaten und Ammoniak. Aus ätherischen Lösungen erhält man durch Ammoniumhydroxidlösung das ungiftige und nicht hautschädigende Zyanamidchlorformoxim als farblose Kristalle.



(9.146)

Die Reaktion des Dichlorformoxims mit Ammoniak verläuft nicht analog der Reaktion von Ammoniak mit Phosgen (s. S. 340). Das trifft auch nicht auf Reaktionen mit Aminen wie Anilin oder Dimethylanilin zu. In Gegenwart dieser Verbindungen wird es je nach dem Lösungsmittel mehr oder weniger proportioniert, z. B. nach

$$2Cl_2C{=}NOH \rightarrow 2HCl + (ClCNO)_2 \qquad (9.147)$$

zum Dichlorfuroxan. Deshalb kann das Dichlorformoxim chemisch nicht als ein Oxim des Phosgens betrachtet werden.
Mit rauchender Salpetersäure bildet sich der Salpetersäureester, $Cl_2 = N{-}O{-}NO_2$.
Unter Rückflußkühlung erhitzt, zerfällt Phosgenoxim in Chlorzyan und hypochlorige Säure.
Konzentrationen um 25 mg · m^{-3} reizen die Augen. In Abhängigkeit von der Konzentration treten im Bereich von 1000 bis 35000 mg · m^{-3} Hautschädigungen und Blasenbildungen auf. Eingeatmet führen sie zu starken Vergiftungen. Dosen um 30 mg je kg Körpergewicht sollen letal sein.
Das analoge *Dibromformoxim* (9.142), Kp 70 bis 71 °C, wirkt ebenso.

9.5.4. Weitere halogenierte Oxime

Monochlorformoxim (Formylchloridoxim), Cl—CH = NOH, ist eine sehr unbeständige Verbindung, die sehr schnell verdampft, oberhalb 40 °C wird sie explosionsartig zersetzt. Bei normaler Temperatur zersetzt sich Monochlorformoxim unter Bildung von Kohlenmonoxid und Hydroxylaminhydrochlorid. In wäßrigen Lösungen wird es schnell hydrolysiert. Werden diese Lösungen mit Natriumhydroxid oder Ammoniak behandelt, so bildet sich Knallsäure, die weiter zerfällt.
Trotz der beachtlichen reizerregenden und hautschädigenden Eigenschaften ist diese Verbindung als Kampfstoff nicht geeignet.
Trichlormethylchlorformoxim (Perchlorazetaloxim), $Cl_3C{-}CCl = NOH$, ist eine sehr stabile und als Kampfstoff geeignetere Verbindung. Es sind weiße nadelförmige Kristalle, die bei 60 °C schmelzen und jahrelang unzersetzt haltbar sind. Die Verbindung riecht stickoxidartig und siedet bei 15 Torr bei 100 °C. Sie ist in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln gut löslich.
Durch Wasser wird sie nur wenig hydrolysiert. Mit Alkalihydroxidlösungen entstehen ungiftige Produkte.

9.6. Gefechtsanwendung hautschädigender Kampfstoffe

Von den hautschädigenden Kampfstoffen wurden bisher militärisch nur das Schwefelyperit, Methyl- und Äthyldichlorarsin in größeren Mengen während des ersten Weltkriegs bzw. in Äthiopien eingesetzt. Bereits zu dieser Zeit setzte man dem Schwefel-

yperit zur Verbesserung der Anwendungsmöglichkeiten Lösungsmittel wie Nitro- und Chlorbenzol oder Tetrachlormethan zu. Es ist ein für taktische Gemische geeigneter Kampfstoff, zumal damit eine Anwendung über einen großen Temperaturbereich, selbst bei tiefen Temperaturen, gewährleistet wird.

Im zweiten Weltkrieg benutzte man an Stelle neutraler Lösungsmittel giftige, die selbst potentielle Kampfstoffe waren, wie Äthyl- und Phenyldichlorarsin, Lewisit und phosphororganische Verbindungen.

Für die Anwendung hautschädigender Kampfstoffe, besonders von Schwefelyperit, eignen sich im Prinzip alle bekannten Anwendungsmittel. Durch die technische Vervollkommnung der Anwendungsverfahren wurden die nachteiligen physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Kampfstoffe ausgeglichen. Durch Polymerenzusätze kann die Viskosität der Kampfstoffe beeinflußt werden, so daß damit ihre Wirkungsdauer und ihre Anwendbarkeit verbessert wird.

Mit Ausnahme des Stickstoffyperits sind alle hautschädigenden Kampfstoffe zu allen Jahreszeiten anwendbar.

Witterungseinflüsse, insbesondere Regen, Wärme und Wind, beeinflussen die Seßhaftigkeit dieser Kampfstoffe. Gegenüber regnerischen Einflüssen gilt das Schwefelyperit als der stabilste Kampfstoff. Lewisit und die Halogenoxime werden relativ schnell hydrolysiert und verlieren dadurch ihre Wirksamkeit, während das Schwefelyperit bei günstigen Bodenverhältnissen, d.h. kein sandiger und poriger Boden, nach der Regeneinwirkung wieder wirksam werden kann.

Die größte Seßhaftigkeit besitzt das Schwefel- und Stickstoffyperit. Selbst bei geringer Bodenbewachsung muß bei Vergiftungsdichten um 25 g/m^2 mit einer Wirkungsdauer von 24 h bei normaler Temperatur, bei tiefen Temperaturen über mehrere Tage gerechnet werden. Nach amerikanischen Feststellungen darf ein Gelände, welches mit 100 bis 500 kg Schwefelyperit (HD) je Hektar belegt wurde, in der Regel ohne Schutzbekleidung und -maske bei Temperaturen um 20 °C erst nach 4 Tagen, im bewaldeten Gelände erst nach 6 Tagen betreten werden. Bei Temperaturen über 27 °C verkürzt sich die Zeit um einen Tag. Bei Vergiftungsdichten um 75 g/m^2 ist das Lewisit im Sommer im offenen Gelände etwa nur 2 bis 4 h wirksam, in der Winterperiode allerdings mehrere Tage.

Die Seßhaftigkeit viskoser hautschädigender Kampfstoffe dauert entsprechend den Witterungsbedingungen mehrere Tage. Um derartige Mischungen weitestgehend gegenüber Regen und Feuchtigkeit beständiger zu machen, enthalten sie meist wasserabstoßende Mittel.

Zur Anwendung aus Flugzeugabsprühgeräten in Form von Sprays werden den Kampfstoffen, besonders dem Schwefelyperit und dem Lewisit, Stoffe beigegeben, die der Flüssigkeit die zum Versprühen notwendige Elastizität verleihen. Tropfengröße, Sinkgeschwindigkeit, Spraydichte und anderes werden entsprechend der Flughöhe so gewählt, daß eine wirkungsvolle Vergiftung garantiert ist.

Die amerikanische Luftwaffe ist mit 30-Gallonen-Absprühgeräten ausgerüstet. Die Ausrüstung eines Flugzeugs besteht aus 2 Geräten. Es ist damit in der Lage, bei einer

Fluggeschwindigkeit von 480 km/h einen Sprühstreifen von 270 bis 360 m Länge zu erzeugen, der bei Variation der Vergiftungsdichte auf 700 m verlängert oder auf 280 m verkürzt werden kann. Diese Absprühgeräte dienen nicht nur zum Einsatz von S-Yperit, sondern überhaupt zur Anwendung langwirkender Kampfstoffe.
Die Anwendung hautschädigender Kampfstoffe durch operativ-taktische Raketen ist unwahrscheinlich.
Besondere Beachtung verdienen Mehrfachgeschoßwerfer zur Anwendung von Schwefelyperit. Mit ihnen können innerhalb weniger Sekunden große Flächen vergiftet werden.
Zur Errichtung chemischer Sperren verfügen die imperialistischen Armeen über verschiedene Typen mit Yperit gefüllter chemischer Minen. Für die Anwendung von hautschädigenden Kampfstoffen durch die Luftstreitkräfte stehen eine Vielzahl Munitionsarten zur Verfügung.
Bereits im ersten Weltkrieg wurde der typische Geruch des Schwefelyperits als nachteilig empfunden, da er zugleich eine Indikation darstellt. Das trifft ebenso für das geruchsintensivere Lewisit zu. Durch die Einführung von reinem Yperit (HD) tritt der Geruch nach der Anwendung kaum noch auf. Man kann ähnliches vom Lewisit erwarten, das sich jedoch durch die bei der Detonation frei werdende Wärme trotzdem in gewissen Anteilen zu geruchsstarken Stoffen umsetzt.

Die hautschädigenden Kampfstoffe sind überwiegend langwirkende Kampfstoffe. Das Ziel ihrer Anwendung kann nur die zeitweilige Außergefechtsetzung sein, da die für die Tötung erforderlichen Konzentrationen, die durchaus geringer sind als für manchen tödlich wirkenden Kampfstoff, taktisch-technisch nicht angestrebt werden. Nur in extremen Fällen, wie bei ungeschützten oder mit Schutzausrüstungsmitteln untrainiertem Personal, sind tödliche Vergiftungen zu erwarten. Dennoch ist ihre Inhalationsgiftwirkung groß genug, um eine längere Gefechtsunfähigkeit herbeizuführen.

Die Anwendung von Schwefelyperit kann nach amerikanischen Auffassungen im Angriff zur Bekämpfung gegnerischer Kräfte und seiner Reserven, zur Sicherung eigner Flanken, zur Sperrung bestimmter Geländeabschnitte, sowie gegen Ziele erfolgen, die mit Kernwaffen nicht bekämpft werden können. In der Verteidigung richtet sich die Anwendung gegen gegnerische Konzentrierungsräume und Gefechtsordnungen, zur Erschwerung der Handlungen der Reserven und zur Kanalisation des Gegners, um ihn in bestimmte Richtungen und Räume zu zwingen. Bei Rückzugshandlungen sollen mit Schwefelyperit Sperren geschaffen und zurückgelassene materielle Werte, Versorgungseinrichtungen usw. vergiftet werden.
Die Anwendungsvorschriften der USA-Streitkräfte, z. B. die FM 3-10, sehen zur Zeit von den hautschädigenden Kampfstoffen nur die Anwendung von Schwefelyperit (HD) vor. Für diesen Kampfstoff sind die bekanntgewordenen amerikanischen Anwendungsmittel in der Tabelle 9.19 zusammengefaßt.
Die Gefahr der Vergiftung von Wasserversorgungsanlagen und -stellen besteht durch die mögliche Verwendung von Stickstoffyperiten. Hier muß beachtet werden, daß das

mit Stickstoffyperiten vergiftete Wasser wegen der hautschädigenden Wirkung der wäßrigen Stickstoffyperitlösungen nicht einmal für technische Zwecke genutzt werden darf.

Die Einsatzmöglichkeiten der halogenierten Oxime sind wegen der relativ schnellen Flüchtigkeit und wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindungen begrenzt. Sie lassen sich nicht aus Flugzeugabsprühgeräten anwenden. Es sind kurzwirkende Kampfstoffe.

Tabelle 9.19 Anwendungsmittel der USA-Streitkräfte für Schwefelyperit (Stand 1972)

	Gesamtmasse	Kampfstoffmenge	Wirkungsgrad	Bemerkungen
	kg	kg	%	
Mittel der Landstreitkräfte				
Mörser- und Artilleriemunition				
Geschoß 4,2 inch, M2A1	10,8	2,7	99	
Geschoß 105 mm, M60	15,2	1,4	99	
Projektil, 155 mm, M110	45,9	4,4	99	
Projektil, 155 mm, M104	43,0	4,4	–	
Minen				
Chemische Mine, 1 gal[1])	5,45	4,5	–	Radius 5 m
Mittel der Luftstreitkräfte				
Absprühgeräte				
M10, 30 gal	175	145	–	
Mk12, 40 gal	–	–	–	wird von US-Navy genutzt
M33, 70 gal	–	–	–	nicht mehr in der Struktur
Aero-14B, 84 gal	–	– (für HD, viskos)		allgemein für VX und viskoses Sarin
Bomben				
115 lb M70A1	58	27,2	–	
125 lb, M113	–	–	–	

verschiedene Kleinstbomben zur Anwendung in Bündelsystemen, z. B.
6 lb M69 für 100 lb Bündel M12 und 500 lb Bündel M19;
10 lb M74 für 500 lb Bündel M31.

[1]) 1 gal = 1 Gallon = 0,473 l

Die mit Schwefelyperit gefüllte Munition der USA-Streikräfte ist mit zwei grünen Ringen markiert. Grün sind auch alle weiteren Markierungen, so die Kodebezeichnung und das Wort «GAS», das sich auf der Munition befindet. Für die hautschädigenden Kampfstoffe benutzen die USA folgende Kode: H (HS) – technisches Schwefelyperit; HD – destilliertes Schwefelyperit; HN – Stickstoffyperite; HT – Schwefel-Sauerstoffyperit-Gemisch; HQ – Schwefel-Sesquiyperit-Gemisch.

9.7. Schutz gegen hautschädigende Kampfstoffe und Entgiftung

9.7.1. Schutz

Einen absoluten Schutz gegen hautschädigende Kampfstoffe gibt es nur dann, wenn diesen der Kontakt mit der Hautoberfläche oder der Eintritt in den Organismus versperrt wird. Das erfordert den Atemschutz und einen Schutz der Körperoberfläche.
Zur Entfernung hautschädigender Kampfstoffe aus der Einatmungsluft genügen gewöhnliche Aktivkohlefilter, auch die des zivilen Bereichs bieten einen absoluten Schutz. Die Kampfstoffe, die zugleich reizerregend wirken, wie das technische Lewisit, Phenyldichlorarsin und Phosgenoxim, benötigen keine Schwebstoffilter wie etwa das Adamsit.
Extrem hohe Kampfstoffkonzentrationen, die die Schutzwirkung der vorhandenen Atemfilter aufheben, sind mit hautschädigenden Kampfstoffen kaum herstellbar, können aber in unmittelbarer Nähe des Aufschlags der Kampfstoffmunition auftreten.
Der Maskenkörper selbst schützt vor der Einwirkung der Kampfstoffe auf die Gesichtshaut und ist zugleich ein Teil des Hautschutzes.
Die Schutzfähigkeit normaler Bekleidung ist praktisch Null. Normaler Uniformstoff wird durch Schwefelyperit bei Zimmertemperatur in kaum 3 min durchschlagen. Durch die Imprägnierung von Textilien wird eine filtrierende Schutzwirkung erreicht, diese kann adsorbierend und chemosorbierend sein.
Die Schutzwirkung imprägnierter Bekleidungsgegenstände einschließlich der Unterwäsche ist begrenzt. Sie ist abhängig von der Kampfstoffkonzentration und von den Witterungseinflüssen und gewährleistet keinen absoluten Schutz vor der Einwirkung gasförmiger Kampfstoffe, besonders von nervenschädigenden phosphororganischen Kampfstoffen wie Sarin.
Einen besseren Schutz bietet eine absolut oder teilweise isolierende Schutzbekleidung. Dazu gehören die Schutzanzüge bzw. Schutzumhänge, die häufig zu Anzügen oder Mänteln geschlossen werden können. Zu ihrer Herstellung benutzt man Materialien, die gegenüber den Kampfstoffen eine möglichst lange, zumindest eine praktisch vertretbare Durchschlagszeit aufweisen. Die für diese Materialien verwendeten Schutzstoffe werden nach komplizierten Rezepturen hergestellt, da sie nicht nur gegen Kampfstoffe schützen sollen, sondern auch mechanisch beanspruchbar, entgiftbar und flammwidrig sein sollen.

9.7.2. Entgiftung

Die hautschädigenden Kampfstoffe lassen sich trotz ihrer unterschiedlichen chemischen Konstitution mit ein und denselben entgiftenden Chemikalien entgiften. Eine gewisse Ausnahme macht hierbei das Stickstoffyperit, das, obwohl es mit den üblichen Entgiftungsmitteln nicht in jedem Fall quantitativ umgesetzt wird, mit diesen mit doppelter Norm behandelt wird.

Zur Entgiftung mit wäßrigen Lösungen eignen sich oxydierende und chlorierende Entgiftungsmittel. Alkalische Entgiftungsmittel werden nur bedingt eingesetzt. Wenn diese auch mit dem Kampfstoff in quantitative Reaktionen eingehen, so sind doch die Umsetzungsgeschwindigkeiten unter Feldbedingungen zu langsam.

Geeignet sind Kalziumhypochlorite, hypochlorithaltige Alkalilaugen, Monochloramin, peroxidische Verbindungen.

Zur Entgiftung mit nichtwäßrigen Lösungen eignen sich Dichloramin, Hexachloramin und Sulfurylchlorid in Dichloräthan oder Tetrachlormethan und Alkalialkoholate von aliphatischen Äther- oder Aminoalkoholen im Gemisch mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Entgiftung von Gelände, Straßen und ähnlichem erfolgt mit Lösungen oder Aufschlämmungen von Kalziumhypochloriten bzw. von Chlorkalk. Bei mittleren Vergiftungsdichten beträgt die Entgiftungszeit (normale Temperaturen) etwa 20 bis 30 min. Danach können diese Stellen ohne Schutzausrüstung betreten werden. Da die Umsetzungsgeschwindigkeiten von Hypochloriten, besonders von gewöhnlichem Chlorkalk unter 5 °C Lufttemperatur gering ist, verwendet man im Winter zur Entgiftung von Gelände wäßrig-alkoholische oder besser nichtwäßrige Entgiftungsflüssigkeiten, z. B. ein Sulfurylchlorid-Dichloräthan-Gemisch oder Alkalialkoholatlösungen. Unter Beachtung der starken Reaktivität, der Vergiftungsdichte und der örtlichen Umstände können die Hypochlorite trocken, allein oder vermengt mit Sand zur Anwendung kommen.

Mit Stickstoffyperiten vergiftete Gelände- und Straßenabschnitte lassen sich mit verdünnten Mineralsäuren oder Lösungen saurer Salze entgiften. Die Flächen sind anschließend unbedingt abzuspritzen.

Die Entgiftung von Waffen, Geräten und Kampftechnik erfolgt mit Hypochloritlösungen oder Lösungen der Alkalialkoholate. Geeignet sind auch Monochloramin- und Dichloraminlösungen. Viskose Kampfstoffe sind grundsätzlich mit den Alkalialkoholatlösungen oder Dichloramin-Dichloräthanlösungen zu entfernen.

Bekleidung, Wäsche und Ausrüstungsgegenstände lassen sich mit dem Dampf-Ammoniak-Verfahren entgiften, oder sie werden mit Sodalösung, auch unter Zusatz von Waschmitteln, längere Zeit gekocht. Hierbei ist zu beachten, daß die Alkyldichlorarsine nur durch langes Kochen umgesetzt werden und verbleibende arsenhaltige Rückstände durch mehrmaliges Ausspülen entfernt werden müssen.

Die Schutzausrüstung wird durch Kalziumhypochloritlösungen, eventuell auch durch Monochloraminlösungen entgiftet. Keinesfalls dürfen dazu nichtwäßrige Entgiftungs-

flüssigkeiten Verwendung finden, da diese meist die Schutzstoffe angreifen und eine schnelle Alterung derselben herbeiführen.
Monochloramin eignet sich zur Hautentgiftung. Speziell zur Hautentgiftung verwendet man Salben und Flüssigkeiten mit aktivchlorhaltigen Substanzen.
Mit beliebigen organischen Lösungsmitteln entfernt man die Kampfstoffe von korrosionsempfindlichen Materialien und Geräten.

Kontrollfragen

1. Erläutern Sie die Wirkungsweise hautschädigender Kampfstoffe!
2. Beschreiben Sie das Vergiftungsbild der Schwefelyperitvergiftung bei Inhalation!
3. Beschreiben Sie die hautschädigende Wirkung des Schwefelyperits!
4. Welches Verhalten zeigt Schwefelyperit auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften nach seiner Anwendung im offenen Gelände?
5. Weshalb und mit welchen Mitteln wird die Viskosität des Schwefelyperits erhöht?
6. Begründen Sie die chemischen Eigenschaften des Schwefelyperits an Hand seiner chemischen Konstitution!
7. Was wird als Ursache für die schnellere Hydrolyse halogenierter Thioäther im Gegensatz zu den halogenierten Äthern angenommen?
8. Erläutern Sie das Verhalten des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers in wäßrigen Lösungen!
9. Durch welche Faktoren kann die Hydrolyse des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers beeinflußt werden?
10. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Oxydation halogenierter Thioäther auf!
11. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Schwefelyperit mit überschüssigem Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung auf!
12. Wie verlaufen die Reaktionen von Schwefelyperit mit Alkalialkoholaten?
13. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Schwefelyperit mit 1,2-Diaminoäthan auf!
14. Weshalb kann eine Chlorierung des Schwefelyperitmoleküls zur Entgiftung dieses Kampfstoffs herangezogen werden, und welche Chemikalien sind dazu geeignet?
15. Erläutern Sie den Reaktionsmechanismus der Umsetzung des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers mit Monochloramin-T.
16. Wie reagiert der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther mit Gold(III)-chlorid, und wozu wird diese Reaktion verwandt?
17. Wie lautet die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Schwefelyperit mit Natriumsulfid?
18. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Schwefelyperit und den N-Yperiten hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer physiologischen Wirksamkeit?
19. Welches chemische Verhalten zeigen die N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine?
20. Wie kommt es zur Bildung der Dimerisationsprodukte bei den Stickstoffyperiten?
21. Welches Verhalten zeigen die N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine in wäßrigen Lösungen?
22. Vergleichen Sie das Verhalten des Schwefel- und Stickstoffyperits gegenüber Oxydationsmitteln, und welche praktischen Schlußfolgerungen ziehen Sie daraus?
23. Wie verhalten sich die N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine gegenüber Chlorierungsmitteln?
24. Was versteht man unter der Bezeichnung Sauerstoff-Yperit?

25. Welche Struktur-Wirkungsbeziehungen bestehen zwischen halogenierten Mono- und Dithioäthern?
26. Begründen Sie, weshalb 2-halogenierte Thioäther hautschädigender als nicht 2-halogenierte sind!
27. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Hydrolyse von Lewisit in starken Alkalien auf!
28. Mit welchen Reaktionen läßt sich Lewisit am wirkungsvollsten entgiften?
29. Vergleichen Sie an Hand ihrer chemischen Konstitution die chemischen Eigenschaften von Schwefel-, Stickstoffyperit, Lewisit und Phosgenoxim miteinander!
30. Welche Ziele verfolgen imperialistische Armeen mit der möglichen Anwendung von Schwefelyperit?

Literaturhinweise

Aoyama, K., und K. Ashida: Synthese von Bis-(β-chloräthyl)-sulfid; in: J. Soc. Org. Synth. Chem. (Japan) *13* (1955), S. 367–371.

Beneš, J., und K. Smolka: Kyselá katalýza ionizace bis(2-chlorethyl)sulfidu; in: Chem. Zvesti *18* (1964), S. 259–265;
weitere Arbeit: J. Beneš, Chem. Zvesti *18* (1964), S. 852–863.

Böhme, H., und K. Sell: Die Hydrolyse halogenierter Thioäther und Äther in Dioxan-Wasser-Gemischen; in: Chem. Ber. *81* (1948), S. 123–130.

Büscher, H.: Grün- und Gelbkreuz, Leipzig 1932.

Combie, H. Mc., und D. Purdie: β,β',β''-Trichlorotriäthylamine; in: J. Chem. Soc. (London) 1935, S. 1217–1218.

Crane, C. W., und H. N. Rydon: Dimerisierung und Hydrolyse von 2,2',2''-Trichlortriäthylamin; in: J. Chem. Soc. (London) 1947, S. 527–530.

Friedmann, O. M., und E. Boger: Colorimetric Estimation of Nitrogen Mustards in aqueous media. Hydrolitic behavior of bis(β-chloroethyl)amin nor HN 2; in: Analyt. Chem. *33* (1961) 7, S. 906–910.

Fructon, H., und M. Bergemann: Die Durchdringung der blasenziehenden Dämpfe durch die menschliche Haut; in: J. Gen. Physiol. *29* (1946), S. 441–468.

Mohler, H., und H. Hartnagel: Hydrolyse von β,β'-Dichlordiäthylsulfid; in: Helv. Chim. Acta *24* (1941), S. 564–570;
weitere Arbeiten zur Hydrolyse in: Helv. Chim. Acta *25* (1942), S. 859–863.

Ogston, A. G.: The chemical and biochemical reactions of chemical warfare agents; in: Biochem. Soc. Symposia *2* (1948), S. 2–7.

Price, C. C., und L. B. Wakefield: Reactions and analysis of β-chloroethyl sulfide in water; in: J. Org. Chemistry *12* (1947), S. 232–237.

Price, C. C., und O. H. Bullitt: Hydrolysis and oxidation of mustard gas and related compounds in aqueous solution; in: J. Org. Chemistry *12* (1947), S. 238–248.

Sartori, M.: New developments in the chemistry of war gases; in: Chem. Rev. *48* (1951), S. 225–257.

Senior, J. K.: The manufacture of mustard gas in World War I; in: Arm. Forc. Chem. J. (1958) 5, S. 12–17, und 29.

Sexton, W. A.: Chemische Konstitution und biologische Wirkung, Weinheim/Bergstraße 1958.

SINCLEAR, D.C.: Treatment of skin lesions caused by mustard gas; in: Brit. med. J. (1949), S. 476–478; weitere Arbeiten in: Brit. med. J. (1950), S. 346–349, und (1948) II. S. 290–294.
STADE, K.: Pharmakologie und Klinik synthetischer Gifte, Berlin 1964.
STAMPE, GROSSKOPF, HARMS und WEILAND: Versuche über die Einwirkung von Lost auf den Betrieb eines Wasserwerkes; in: Gasschutz und Luftschutz, 1938, S. 195–203.
TSCHANATSCHEV, IV.S.: Über einen Phosgenoximfall; in: Zschr. f. Mil.-Med. *8* (1967), S. 202 bis 210.
VEDDER: The medical aspects of chemical Warfare, Baltimore 1925.
WOODWARD, F.N., u.a.: Neue organische schwefelhaltige blasenziehende Mittel; in: J. Chem. Soc. (London) 1948, S. 35–38; 44–46, und 47.

10. Lungenschädigende Kampfstoffe

10.1.	Chemische Konstitution und Wirkung	334
10.2.	Halogenderivate der Kohlensäure	336
10.2.1.	Wirkung	336
10.2.2.	Allgemeine Eigenschaften	337
10.2.3.	Kohlensäuredichlorid	338
10.2.3.1.	Physikalische Eigenschaften	338
10.2.3.2.	Chemische Eigenschaften	339
10.2.3.3.	Herstellung	342
10.2.3.4.	Toxische Eigenschaften	343
10.2.4.	Chlorkohlensäuretrichlormethylester	343
10.2.4.1.	Physikalische Eigenschaften	343
10.2.4.2.	Chemische Eigenschaften	344
10.2.4.3.	Herstellung	345
10.2.4.4.	Toxische Eigenschaften	346
10.2.5.	Kohlensäure-bis-(trichlormethyl)-ester	346
10.3.	Interhalogenverbindungen	346
10.3.1.	Chlortrifluorid	347
10.4.	Gefechtsanwendung lungenschädigender Kampfstoffe	348
10.5.	Schutz gegen lungenschädigende Kampfstoffe, Entgiftung	349
	Kontrollfragen	349
	Literaturhinweise	350

10. Lungenschädigende Kampfstoffe

Die lungenschädigenden Kampfstoffe gehören in den USA und vermutlich auch in anderen imperialistischen Staaten nicht mehr zur strukturmäßigen chemischen Bewaffnung. Sie wurden durch die giftigeren phorphororganischen nervenschädigenden Kampfstoffe abgelöst. Trotzdem haben diese Länder alle Möglichkeiten und Mittel für ihre Anwendung.

Das Phosgen als typischer lungenschädigender Kampfstoff und viele ähnliche Verbindungen sind wichtige Ausgangsprodukte zur Herstellung von Plasten, Kunstfasern, Farbstoffen und anderem. Wegen des großen Bedarfs an Phosgen ist die kommerzielle Produktion für den zivilen Bedarf nicht unbeträchtlich. In allen Staaten mit einer chemischen Großindustrie ist die Phosgenproduktion in den letzten Jahren gestiegen. In den USA wurden um 1973 jährlich etwa 350000 t in 20 Anlagen produziert. Das Phosgen gehört mit seinem durchschnittlichen Produktionspreis von etwa 30 Dollar je Tonne mit zu den billigsten Chemikalien.

Das Phosgen zählt in den USA nach amerikanischen Vorschriften zu den reservestrukturmäßigen chemischen Kampfstoffen. Die vorhandenen Produktionskapazitäten sollen im Falle einer chemischen Kriegführung für den militärischen Bedarf genutzt werden.

Alle imperialistischen Armeen verfügten im zweiten Weltkrieg über Phosgen und mit Phosgen gefüllte Munition. Zwischen den beiden Weltkriegen wurde Phosgen als Kampfstoff in Äthiopien durch die italienischen Faschisten und in China durch die japanische Armee angewendet.

Während des zweiten Weltkriegs wurden in Deutschland und danach in den USA Fluorhalogenverbindungen als Kampfstoffe in die engere Wahl gezogen. Ihre enorme Toxizität, ihre starke Reaktionsfähigkeit (einige Chlorfluoride entzünden sich bei der Berührung mit organischen Stoffen) und ihre verletzende Wirkung schließen eine Anwendung dieser Verbindungen als chemische Kampfstoffe nicht aus. Trotz ihrer Aggressivität werden sie großtechnisch produziert und in der chemischen Industrie als Fluorierungsmittel benutzt.

Lungenschädigende Kampfstoffe sind kurzwirkende, mit Ausnahme verschiedener potentieller Kampfstoffe, langsamwirkende Kampfstoffe, die mit dem Ziel der Tötung des Gegners eingesetzt werden.

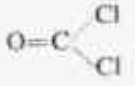
Als lungenschädigende Kampfstoffe sind Verbindungen aus der Gruppe
- der Halogenderivate der Kohlensäure und
- der Fluorhalogenverbindungen

geeignet.

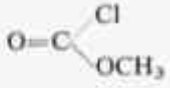
10.1. Chemische Konstitution und Wirkung

Die meisten organischen Verbindungen, deren Dämpfe, Gase und Aerosole nach ihrer Einatmung die Lunge schädigen, sind Halogenverbindungen. Typisch lungenschädigend wirken einige Ester anorganischer Halogensäuren. Weniger typisch wirken, aber deswegen nicht minder intensiv, halogenierte Alkylverbindungen wie der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther, Chlorpikrin, Chlorazetophenon und 2-Chlorbenzylidenmalondinitril. Allgemein bekannt ist die lungenreizende und -schädigende Wirkung anorganischer Chemikalien. Es sind Mineralsäuren und deren Halogenide, Schwefelhalogenide, Interhalogenverbindungen, die Halogene selbst, Ätzalkalien und auch gewisse Oxide wie das Kadmiumoxid, das in den USA während des zweiten Weltkriegs als Kampfstoff untersucht wurde.

Die militärisch interessanteste Verbindungsgruppe, die Halogenderivate der Kohlensäure, zeigt unterschiedliche pharmakologisch-toxische Eigenschaften. Diese werden durch die Anzahl der im Molekül enthaltenen Halogenatome bestimmt. Die einfachste Verbindung dieser Gruppe, das Kohlensäuredichlorid (Phosgen, 10.1), wirkt ausgesprochen lungenschädigend und löst nach der Einatmung in der Anfangsperiode der Vergiftung keinerlei Schutzreflexe des Organismus aus. Die Substitution eines Chloratoms durch eine Alkoxygruppe bewirkt, daß z. B. der Chlorkohlensäuremethylester (10.2) stark augenreizend, aber kaum lungenschädigend ist.



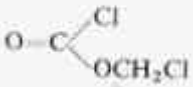
(10.1)



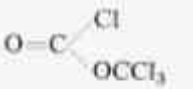
(10.2)

Für eine toxische Potenz ist bei diesen Verbindungen eine Halogen-Karbonylkohlenstoff-Bindung Voraussetzung. Die Substitution des zweiten Halogenatoms in (10.1) durch Wasserstoff, einem Alkyl oder einer Alkoxygruppe führt zu toxisch harmlosen Verbindungen. Man kann allerdings beobachten, daß mit der Zahl der Halogenatome sich die toxischen Eigenschaften dieser Verbindungen ändern, ähnlich wie bei den halogenierten Ketonen, die zur Nesselwirkung neigten. Hier ändert sich die Augenreizwirkung zugunsten der lungenschädigenden; vgl. die Schwellenkonzentrationen des

Chlorkohlensäuremono- und des Chlorkohlensäuretrichlormethylesters (10.3: 2 mg · m^{-3}; 10.4: 5 mg · m^{-3})



(10.3)



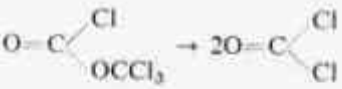
(10.4)

miteinander.

Brom- und Fluoratome an Stelle von Chlor verändern die Toxizität dieser Verbindung unwesentlich. Wegen seiner Unbeständigkeit wird das Kohlensäuredifluorid als Kampfstoff nicht diskutiert.

Die mögliche Verwendung von Interhalogenverbindungen, besonders vom Chlortrifluorid, ist aus den gleichen Erwägungen ebenfalls umstritten. Alle Interhalogenverbindungen wirken stark lungenschädigend und ätzend.

Der Wirkungsmechanismus lungenschädigender Verbindungen kann durchaus unterschiedlich sein; so ist dieser beim Chlorpikrin ein anderer als beim Phosgen. Er unterscheidet sich nicht zwischen dem Phosgen (10.1) und dem sogenannten Diphosgen (10.4), zumal vom letzteren angenommen wird, daß seine Giftwirkung auf die Spaltung des Moleküls in zwei Moleküle Phosgen zurückzuführen sei.



(10.5)

Phosgen liefert überhaupt das charakteristische Bild einer lungenschädigenden Wirkung. Das Vergiftungsbild aller ähnlich wirkenden Verbindungen ist mit dem einer Phosgenvergiftung vergleichbar.

Die Auffassungen über den Wirkungsmechanismus lungenschädigender Verbindungen sind unterschiedlich. Erwiesen ist, daß das entstehende Lungenödem, die Flüssigkeitsdurchlässigkeit der Alveolen, typisch für die Inhalationsvergiftung dieser Verbindungen ist. Es besteht Übereinstimmung, daß mehrere Faktoren für die Giftwirkung verantwortlich sind, zumal auch Schäden des Zentralnerven- und -stoffwechselsystems auftreten.

Die Entwicklung des toxischen Lungenödems wird darauf zurückgeführt, daß die lungenschädigenden Stoffe durch die Alveolarmembranen der Lungenbläschen hindurchdringen und auf der Wand der Lungenkapillare zu Entzündungen führende Reize auslösen. Physiko-chemisch ändert sich die Permeabilität der Kapillarmembranen, und mit fortschreitender Entzündung tritt Blutflüssigkeit aus der Kapillare in das Gewebe über. Durch die Flüssigkeitsansammlung, die sogenannte Ödemflüssigkeit, die auch die Alveolen betrifft, wird der Gasaustausch gestört. Die Plasmaflüssigkeit verhindert eine weitere Diffusion des Sauerstoffs. Der Sauerstoffmangel im Lungengewebe und die erhöhte Löslichkeit des Kohlendioxids im Exsudat tragen zur erhöhten Permeabi-

lität der Kapillarwände bei. Im Blut verringert sich der Sauerstoffgehalt, und der Kohlendioxidgehalt nimmt zu.
Ursprünglich vertrat man die Auffassung, daß das Zustandekommen des Lungenödems auf die endoplasmatische Hydrolyse der Phosgenmoleküle zurückzuführen wäre. Die bei der Hydrolyse entstehenden Chlorwasserstoffmoleküle würden das Säure-Base-Gleichgewicht stören und damit die Permeabilität der Kapillarmembranen verändern. Experimentelle Untersuchungen mit Chlorwasserstoff zeigten jedoch, daß zur Entstehung eines Lungenödems etwa eine 800mal größere Menge an Chlorwasserstoff benötigt wird, als bei der Phosgenhydrolyse entsteht.
Überzeugender sind die Feststellungen, daß Reaktionen mit verschiedenen Stoffwechselprodukten und Fermenten stattfinden, deren funktionelle Gruppen in Wechselbeziehungen mit den Molekülen der Giftstoffe treten. Stoffwechselvorgänge werden dadurch inhibiert. Andererseits ist eine Azylierung wichtiger Gewebekomponenten der Lunge ebensogut möglich. Eine dieser schädlichen Wirkungen erfolgt durch die Denaturierung des Eiweißes, wodurch das Blut an Eiweiß untersättigt wird.
Die lungenschädigenden Kampfstoffe vom Typ des Phosgens wirken nur als Inhalationsgifte. Die Interhalogenverbindungen ätzen als Dämpfe und als Flüssigkeiten die Hautoberfläche, den oberen Atemtrakt und schädigen die Augen.

10.2. Halogenderivate der Kohlensäure

Die typischen lungenschädigenden Kampfstoffe sind Kohlensäurederivate, das betrifft das Kohlensäuredichlorid (Phosgen) und die halogenierten Chlorkohlensäureester. Zu ihnen gehört auch das Diphosgen, ein Kampfstoff des ersten Weltkriegs. Im zweiten Weltkrieg war er im Bestand verschiedener Armeen.

10.2.1. Wirkung

Das toxische Lungenödem, das sich nach der Inhalation von Phosgen bzw. Diphosgen bildet, zeigt sich erst nach einer Latenzzeit von einigen Stunden. In dieser Periode treten Symptome, die auf eine Vergiftung schließen lassen, kaum in Erscheinung. Der Vergiftete fühlt sich in dieser Zeit wohl und ist in der Regel auch vollhandlungsfähig. Nur von empfindlichen Personen kann ein süßlicher, oft schlechter Geschmack im Mund wahrgenommen werden. Teilweise kann Erbrechen und Übelkeit einsetzen.
Der später als Schutzreflex zu deutende Hustenreiz, das Kratzen und Brennen der oberen Atmungsorgane, die geringen Störungen der Atmungs- und Pulsfrequenz werden meist nicht beachtet. Sie machen sich überwiegend bei bereits lungenerkrankten Menschen bemerkbar.
Nach der Latenzzeit kommt es zu stärkerem Hustenreiz, zur Kurzatmigkeit, zu zyanotischem Aussehen des Gesichts und der Lippen. Durch körperliche Anstrengungen

kann sich das Lungenödem schnell entwickeln und den letalen Ausgang zur Folge haben.
Das fortschreitende Lungenödem führt zu stärkerer Atemnot, zu schmerzhaftem Druck im Brustkorb; die Atemfrequenz steigt von 18 bis 20 je Minute (Normalwert) auf 30 bis 50 je Minute, im Maximum der Erkrankung auf 60 bis 70 je Minute. Der Atem jagt. Die aus den Alveolen und Bronchiolen in die größeren Atemwege emporquellende, eiweißhaltige Ödemflüssigkeit ist schaumig, viskos und führt zur Behinderung der Atmung. Der Vergiftete hustet größere Mengen dieser Flüssigkeit, die oft mit Blut vermischt ist, aus.
Während des toxischen Lungenödems geht etwa die Hälfte bis ein Drittel der Blutmenge in die Lunge über, die sich dadurch vergrößert und beträchtlich an Gewicht zunimmt. Während eine normale Lunge etwa 500 bis 600 g wiegt, konnten Phosgenlungen bis zu 2500 g beobachtet werden (BÜSCHER, MUNTSCH).
Sauerstoffmangel des Blutes, Plasmaverlust, erhöhter Gehalt an Hämoglobin und Erythrozyten steigern die Viskosität des Blutes nahezu auf den doppelten Wert. Diese Veränderungen verlangsamen den Blutkreislauf und führen zu einer gefährlichen Belastung der Herzmuskel. Der Blutdruck sinkt auf geringe Werte ab. Der Vergiftete ist in heftiger Erregung, atmet geräuschvoll und ringt nach Luft.
Es treten auch Fälle auf, wo der Vergiftete jede unnötige Bewegung vermeidet und die zur Erleichterung der Atmung bequemere Stellung wählt. Bei diesen Vergifteten sind die Lippen grau gefärbt. Ihr Schweiß ist kalt und klebrig. Bei ihnen kommt es trotz keuchender Atmung zu keinem Auswurf der Ödemflüssigkeit. In derartigen Fällen verläuft das Versagen des Blutkreislaufs parallel zum Lungenödem. Die Vergiftung geht innerhalb eines Tages letal aus.
Besserungen des Zustands können im allgemeinen nach 2 bis 3 Tagen eintreten. Verschlimmerungen durch Sekundärinfektionen verlaufen danach gewöhnlich letal.
Bei sehr hohen Konzentrationen entwickelt sich kein Lungenödem. Der Vergiftete macht tiefe Atemzüge, fällt zu Boden, krümmt sich und kämpft, seine Gesichtshaut verfärbt sich veilchen- bis schwarzblau, und er stirbt in kurzer Zeit.

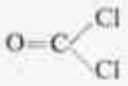
10.2.2. Allgemeine Eigenschaften

Mit Ausnahme des Phosgens und anderer Kohlensäurehalogenide sind die halogenierten Kohlensäureester bei normalen Temperaturen flüssig oder, sofern es sich um höhere Glieder handelt, feste Substanzen. Wie angeführt, ist das Phosgen der bekannteste Vertreter.

Die 1934 hergestellte analoge Fluorverbindung $F_2C{=}O$, die man aus Antimonfluorid und Phosgen erhielt und im zweiten Weltkrieg in Großbritannien näher untersucht wurde, eignet sich wegen ihrer ungünstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften ebensowenig als Kampfstoff wie das Fluorkohlensäurechlorid $F(Cl)C{=}O$. Die Bromanalogen lehnte man im ersten Weltkrieg als Kampfstoff ab.

Die günstigsten Kampfstoffeigenschaften besitzt von den Halogenkohlensäureestern der Chlorkohlensäuretrichlormethylester. Den Chlorkohlensäuremethylester benutzte man lange Zeit wegen seiner heftigen Augenreizwirkung als Warnstoff in Präparaten hochgiftiger Schädlingsbekämpfungsmittel zur Anwendung in Gebäuden, z. B. bei der Verwendung von Blausäure als Zyklon B (s. Abschn. 11.1.2.1.).
Entsprechend ihrer Konstitution sind sowohl das Phosgen als auch die Chlorkohlensäureester auf Grund ihrer Chlor-Karbonyl-Kohlenstoff-Bindung und der Beweglichkeit ihrer Halogenatome als Säurehalogenide aufzufassen.
Durch Wasser werden sie sehr schnell hydrolysiert. Mit Alkoholen setzen sie sich zu Estern um. Sie bilden mit Aminen Kohlensäureamide und werden (besonders Phosgen) zur Einführung der CO-Gruppe in anderen Substanzen verwandt (s. Lehrbücher der organisch-technischen Chemie).

10.2.3. Kohlensäuredichlorid



(10.6)

Andere chemische Bezeichnungen: Phosgen, Karbonylchlorid, Kohlenoxychlorid
Übliche Abkürzungen und Bezeichnungen:
(D) Grünkreuz, D-Stoff (USA, GB) CG

10.2.3.1. Physikalische Eigenschaften

Phosgen ist ein farbloses Gas. Unterhalb 8,2 °C kondensiert es zu einer farblosen Flüssigkeit. Der süßliche Geruch erinnert in niedrigen Konzentrationen an faulendes Obst. Bei hohen Konzentrationen ist der Geruch stechend.
Technisches Phosgen ist schwach gelb oder rotgelb gefärbt. Das Phosgen ist 3,5mal schwerer als Luft. Wegen seines hohen Dampfdruckes hat es selbst bei niedrigen Temperaturen eine große Flüchtigkeit, die auch zur Bildung toxischer Konzentrationen ausreicht. Seine Wirkungsdauer beträgt im Sommer bis etwa 30 min, bei −20 °C etwa 3 h. Bei −20 °C beträgt die Sättigungskonzentration etwa 1,4 g · l^{-1}, bei 20 °C etwa 6,4 g · l^{-1}. Unabhängig von der Jahreszeit kann Phosgen nur gasförmig eingesetzt werden und dient damit nur zur Vergiftung der Atmosphäre. Bei günstigen meteorologischen und Bodenverhältnissen kann sich eine Phosgenwolke längere Zeit an einem Ort aufhalten, z. B. in trockenen Getreidefeldern, vor Bodenerhebungen und vor Wäldern.
Für den Temperaturbereich von −15 bis 25 °C läßt sich der Dampfdruck in Torr berechnen nach

$$\lg p = 7{,}5595 - \frac{1326}{T}$$

Tabelle 10.1
Physikalische Angaben über Phosgen

F	°C	−118
Kp_{760}	°C	8,2
Kp_{137}	°C	137
p_s		Tabelle 10.2
C_{max} bei 20 °C	mg · l^{-1}	6370
Dampfdichte		3,48
ϱ bei 0 °C	g · cm^{-3}	1,420...1,435
kritische Temperatur	°C	183 (181,7)
kritischer Druck	atm	56 (55,3)
Löslichkeit in		
– Wasser	%	0,9
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich
– KS		leicht löslich

Phosgen läßt sich leicht komprimieren, seine kritische Temperatur beträgt 183 °C, der kritische Druck 56 atm.
Unterhalb −118 °C erstarrt das Kohlensäuredichlorid zu einer weißen kristallinen Masse, deren Schmelztemperatur teilweise mit −126 °C angegeben wird.
Die Löslichkeit von Phosgen in Wasser ist gering, in organischen Lösungsmitteln wie in Halogenalkanen, Benzol, Toluol, Benzin und Eisessig ist gut. Es läßt sich in einigen Kampfstoffen, so in Chlorpikrin, Schwefelyperit, Lewisit, Phenyldichlorarsin, lösen. Es ist auch mischbar mit sauren Nebelmitteln wie Silizium-, Zinn- und Titantetrachlorid.
Phosgen-Nebelmittel-Gemische wurden während des ersten Weltkriegs eingeführt und in größeren Mengen im zweiten Weltkrieg bereitgestellt.

10.2.3.2. Chemische Eigenschaften

Bei normalen Temperaturen und in Abwesenheit von Wasser ist das Kohlensäuredichlorid eine stabile Verbindung. Bei starker Erhitzung zerfällt es in Chlor und Kohlenmonoxid.

$$COCl_2 \rightleftharpoons Cl_2 + CO \qquad (10.7)$$

Tabelle 10.2

Temperatur	°C	−10	−5	0	8,2	10	20	25
Dampfdruck	Torr	365	452	555	760	840	1173	1379

Oberhalb 800 °C wird es thermisch vollständig dissoziiert. Die bei der Detonation auftretenden Anteile an Zersetzungsprodukten sind unbedeutend, so daß die Verwendung des Phosgens in detonierenden Anwendungsmitteln möglich ist.
Die meisten Metalle werden durch trockenes Phosgen nicht angegriffen, Ausnahmen sind Zink, Aluminium und Kupfer. Sie bilden mit Phosgen die entsprechenden Chloride. In Gegenwart von Aluminiumchlorid reagieren auch andere Metalle mit Phosgen Im allgemeinen werden alle Metalle durch feuchtes Phosgen korrodiert.
Während der Lagerung in eisernen Behältern, beispielsweise bei längerer Lagerung in Granaten, bildet sich Eisenpentakarbonyl, $Fe(CO)_5$. Es ist eine rötlich-gelbe Flüssigkeit, die schwerer als Phosgen ist. Eisenpentakarbonyl ist weniger giftig als Phosgen, zersetzt sich aber photokatalytisch zu dem gefährlichen Kohlenmonoxid.

$$2Fe(CO)_5 \rightarrow CO + Fe_2(CO)_9 \qquad (10.8)$$

In den dreißiger Jahren schlug man die Verbindung aus diesem Grunde als Kampfstoff vor (vgl. Abschn. 11.3.).

Hydrolyse

Die Phosgenhydrolyse ist selbst bei tiefen Temperaturen sehr schnell. In 20 s wird bei 0 °C in 100 g Wasser 1 g Phosgen vollständig hydrolysiert nach

$$COCl_2 + HO_2 \rightarrow CO_2 + 2HCl \qquad (10.9)$$

Die Hydrolyse von gasförmigem Phosgen in einer Atmosphäre mit Wasserdampf ist gering. Die Phosgenkonzentration nimmt erst nach Stunden merklich ab (s. Tab. 10.3). Durch eine teilweise Hydrolyse sieht eine Phosgenwolke bei einer relativ hohen Luftfeuchte weißlich aus.
Die Hydrolyse wird durch Alkalien- und Aktivkohlezusätze gefördert. Mit Alkalien verläuft sie nach

$$COCl_2 + 4NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2NaCl + 2H_2O \qquad (10.10)$$

Deswegen benutzte man im Atemschutzfilter Natronkalk und andere alkalisierende Mittel zur hydrolytischen Spaltung des Phosgens. Die heute verwendeten Atemschutzfilter enthalten mit basischen Substanzen imprägnierte Aktivkohle. Durch sie wird das Phosgen katalytisch gespalten und frei werdender Chlorwasserstoff gebunden.

Reaktionen mit Stickstoffbasen

Phosgen reagiert mit gasförmigem und flüssigem Ammoniak heftig unter Bildung des Kohlensäurediamids (Harnstoff).

$$O{=}C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 4NH_3 \rightarrow O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2NH_4Cl \qquad (10.11)$$

Die Entgiftung phosgenvergifteter Atmosphäre durch Abblasen von Ammoniak, besonders zur Entgiftung von Unterkünften, Unterständen usw., ist umstritten.

Nach Untersuchungen der DRÄGERWERKE ist die Geschwindigkeit der Phosgenhydrolyse durch Wasserdampf und die der Umsetzung mit Ammoniak langsamer, als zu erwarten war. Wie aus Tabelle 10.3 ersichtlich ist, wird die Hydrolyse durch die Anwesenheit von Ammoniak im Wasserdampf unwesentlich begünstigt. Man vermutet, daß es sich weniger um eine Reaktion in der Dampfphase als vielmehr um eine solche an den Wandungen des Gefäßes handelt, da eine 50 l fassende Gasflasche für die Bestimmung benutzt wurde.

Mit primären Aminen reagiert Phosgen zu entsprechenden Harnstoffderivaten, so mit Anilin zum Diphenylharnstoff, eine Reaktion, die analytisch quantitativ auswertbar ist.

$$COCl_2 + 4C_6H_5NH_2 \rightarrow CO(NH{-}C_6H_5)_2 + 2\left[C_6H_5{-}\overset{\oplus}{N}H_3\right]Cl^{\ominus} \qquad (10.12)$$

Durch die Reaktion des Phosgens bei 100 bis 120 °C mit 2,4,6-Trichloranilin in einer Nitrobenzollösung erhält man den sym.-Bis-(2,4,6-trichlorphenyl)-harnstoff, der mit Natriumhypochlorit in einer Essiglösung unter Druck bei erhöhter Temperatur zum N,N-Dichlor-bis-(2,4,6-trichlorphenyl)-harnstoff chloriert wird.

Diese Verbindung wurde lange Jahre in den USA-Streitkräften zur Imprägnierung von Bekleidung zum Schutz vor hautschädigenden Kampfstoffen verwandt (s. Abschn. 9.2.3.1.).

Sekundäre Amine bilden entsprechende tetrasubstituierte Produkte, während tertiäre Amine in dieser Form nicht mit Phosgen reagieren.

Einige tertiäre Amine bilden mit Phosgen Additionsprodukte, unter anderem das Hexamethylentetramin

$$COCl_2 + N_4(CH_2)_6 \rightarrow N_4(CH_2)_6 \cdot COCl_2 \qquad (10.13)$$

das deswegen in feuchten Atemschutzfiltern Verwendung fand. Analog bildet sich mit Pyridin das Additionsprodukt $2C_6H_5N \cdot COCl_2$. Beide Additionsprodukte zerfallen bei der Einwirkung von Wasser.

Alkoholyse

Phosgen reagiert mit primären und sekundären Alkoholen sowie mit Phenolen unter Bildung entsprechender Kohlensäureester. Die Substitution des ersten Chloratoms verläuft schnell.

$$O{=}C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + HOR \rightarrow O{=}C\begin{matrix}OR\\Cl\end{matrix} + HCl \qquad (10.14)$$

Die Substitution des zweiten Chloratoms erfolgt langsamer

$$O{=}C\begin{matrix}OR\\Cl\end{matrix} + HOR \rightarrow O{=}C\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix} + HCl \qquad (10.15)$$

Die Monosubstitutionsprodukte, der Chlorkohlensäuremethyl- und -äthylester, die man mit Methanol und Äthanol erhält, sind starke Augenreizstoffe, die im ersten Weltkrieg als Kampfstoffe dienten.

Zeit in h	nicht hydrolysiertes Phosgen in %		
	I	II	III
0	100	100	100
0,5	94	94	90
1	88	88	82
2	–	80	72
4	70	68	56
6	–	60	46
10	56	50	34
16	48	40	24
22	42	38	18

[1]) ppm-Teile pro Million = $cm^3 \cdot m^{-3}$.

Tabelle 10.3
Zeitlicher Verlauf der Phosgenhydrolyse in einer Wasserdampfatmosphäre ohne und mit Ammoniak bei Raumtemperaturen; Phosgenkonzentrationen 12,5 ppm; I $H_2O_{(g)}$ 20000 ppm[1]); II $H_2O_{(g)}$ 7000 ppm, NH_3 100 ppm; III $H_2O_{(g)}$ 20000 ppm, NH_3 100 ppm

Der Dimethylkohlensäureester ist eine beständige Verbindung. Durch Chlorierung erhält man daraus den Bis-(trichlormethyl)-kohlensäureester (s. Abschn. 10.2.5.). Die Eigenschaft, mit Phenol bzw. mit Phenolaten Ester zu bilden, fand in der Verwendung dieser Stoffe in Atemschutzfiltern ihren Niederschlag.
Die intermediär aus tertiären Alkoholen gebildeten Chlorkohlensäurealkylester zerfallen unter Bildung der entsprechenden Chloralkane.

$$O{=}C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + R_3COH \rightarrow O{=}C\begin{matrix}OCR_3\\Cl\end{matrix} \rightarrow CO_2 + R_3CCl \qquad (10.16)$$

Weitere Reaktionen, die man technisch nutzt, findet man in Lehrbüchern der organischen Chemie.

10.2.3.3. Herstellung

Für die industrielle Herstellung von Phosgen sind auf Grund seiner großen Bedeutung in der chemischen Industrie eine Vielzahl von Technologien bekannt geworden, die die Reaktion

$$Cl_2 + CO \rightleftharpoons COCl_2 + 26\ kcal \qquad (10.17)$$

zur Grundlage haben.
Die Ausgangsgase Chlor und Kohlenmonoxid werden zur Verhinderung einer Chlorwasserstoffbildung sorgfältig vorgetrocknet und gereinigt. Das in einem Mischer hergestellte Gemisch wird bei 20 °C in Kontaktöfen von 10 m Höhe und 1 m Durchmesser eingeleitet. In ihnen befindet sich auf Rosten Aktivkohle als Katalysator. An Stelle von Reaktionstürmen finden oft auch hintereinandergeschaltete kastenförmige Reaktoren Verwendung. Die Reaktionstemperatur soll 125 bis 150 °C nicht übersteigen. Die Reaktionswärme wird durch Wasserkühlung abgeführt.
In einem Kühlsystem (Wasserkühlung und Tiefkühlung bis −15 °C) wird das mit Kohlen-

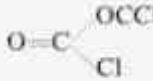
monoxid und Chlor verunreinigte Phosgen zu 90% kondensiert. Das restliche Phosgen wird in Rieseltürmen mit Tetrachloräthan ausgewaschen, aus der Lösung abgetrieben und dem Kühlsystem zugeführt.
Das Restgas wird abgeleitet oder, da es meist noch beträchtliche Chlormengen enthält, zur Darstellung einiger Nebenprodukte verwendet.

10.2.3.4. Toxische Eigenschaften

Phosgen wirkt nur als Inhalationsgift. Die ersten Anzeichen der Vergiftung treten nach 3 bis 12 h auf, deshalb können vorher unbemerkt mehrere letale Dosen eingeatmet werden.
Ungiftig sind nach 60 bis 90 min Einwirkungszeit 4 mg · m^{-3}. In einer Konzentration von 10 mg · m^{-3} kann man sich 1 h aufhalten, ohne Schädigungen davonzutragen. Alte, kranke und empfindliche Personen können dabei leicht vergiftet werden.
Die mittlere außergefechtsetzende Konzentration ICt_{50} wird mit etwa 1600 mg · min · m^{-3} angegeben. Die mittlere tödliche Konzentration LCt_{50} liegt bei 3200 mg · min · m^{-3} für wenig aktive Personen. Eine Konzentration von 100 mg · m^{-3} 30 bis 60 min eingeatmet, gilt allgemein in 50% der Fälle als tödlich. Nach 5 min Expositionszeit sollen 500 mg · m^{-3} zu schweren Vergiftungen führen, 1000 mg · m^{-3} wirken bei 75% der Fälle tödlich. 5000 mg · m^{-3} sollen bereits in 2 bis 3 s tödlich sein.

Geringere Konzentrationen beeinflussen den Geschmackssinn derart, daß Zigaretten in einer phosgenvergifteten Atmosphäre unangenehm oder gar nicht schmecken.
Der Phosgengeruch ist noch in Konzentrationen von 4 mg · m^{-3} wahrnehmbar. Der Geruchsnerv wird aber so beeinflußt, daß danach selbst höhere Konzentrationen nicht mehr wahrnehmbar sind.

10.2.4. Chlorkohlensäuretrichlormethylester



(10.18)

Andere chemische Bezeichnungen: Chlorameisentrichlormethylester, Trichlormethylchlorformiat, Trichlormethylchlorkarbonat, Diphosgen
Übliche Abkürzungen und Bezeichnungen: (D) Perstoff, Grünkreuz (USA) DP (GB) Diphosgene (F) Surpalite

10.2.4.1. Physikalische Eigenschaften

Diphosgen ist eine farblose, leicht bewegliche, ölige Flüssigkeit. Ihr Geruch erinnert an Phosgen. Das technische Produkt besteht aus über 90% Diphosgen, es enthält in unterschiedlichen Anteilen das Mono- und Dichlorderivat, Triphosgen, Chlorwasserstoff, Chlor und andere.

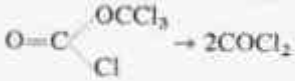
Tabelle 10.4 Physikalische Angaben über Diphosgen

F	°C	−57
Kp_{760}	°C	128
Kp_{18}	°C	41
p_s bei 20 °C	Torr	10,3
p_s bei 0 °C	Torr	3
C_{max} bei 20 °C	$mg \cdot l^{-1}$	120
Dampfdichte		6,9
ϱ bei 15 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,694
Löslichkeiten in		
– Wasser		praktisch unlöslich
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich
– KS		leicht löslich

Wegen seines geringen Dampfdruckes hat Diphosgen nach seiner Anwendung eine längere Wirkungsdauer als Phosgen. Sie kann im Sommer im offenen Gelände 0,5 h, unter günstigen meteorologischen Verhältnissen bis zu 3 h betragen. Im Winter ist mit einer Wirkungsdauer von 10 bis 12 h zu rechnen.
Obwohl der Kampfstoff einen genügend hohen Dampfdruck hat, wird man ihn bei seiner Anwendung aerolisieren, um sehr hohe Konzentrationen zu erreichen. Die durch Verdampfen entstehenden Konzentrationen reichen aus, um einen Aufenthalt in diesem Gelände ohne Schutzmaske unmöglich zu machen. Diese Konzentrationen liegen noch im Bereich möglicher schwerer Vergiftungen.
Das Diphosgen ist je nach den Bedingungen ein kurz- oder langwirkender Kampfstoff. Diphosgen löst sich in Wasser wenig, gut in Halogenalkanen und Chlorbenzol. Mit Chlorpikrin, Phosgen und anderen Kampfstoffen ist es mischbar, ebenso mit sauren Nebelmitteln. Diphenylchlorarsin löst sich in Diphosgen.

10.2.4.2. Chemische Eigenschaften

Diphosgen ist eine sehr reaktionsfreudige Verbindung, deren chemische Eigenschaften denen eines Säurechlorids und eines Esters entsprechen. Durch Eisenverbindungen, besonders durch Eisenchloride, wird es katalytisch zersetzt. Das schränkt seine Lagerbeständigkeit ein, sofern keine Korrosionsinhibitoren zugesetzt werden, die eine Lagerung über eine längere Zeit gewährleisten. Als Stabilisator verwendete man unter anderem Phenol (1 bis 2%), das den Zerfall zeitlich hinausschiebt.
Bei Erwärmung zerfällt das Diphosgen oberhalb 350 °C vollständig nach



(10.19)

Katalysatoren wie Aktivkohle, Eisenoxide, Ton, Aluminiumchlorid, Eisen(III)-chlorid und Zinn(II)-chlorid zersetzen es schon bei gewöhnlicher Temperatur. Mit $AlCl_3$ und $ZnCl_2$ bilden sich vor allem Kohlendioxid und Tetrachlormethan.

(10.20)

Mit Wasser wird das Diphosgen langsamer hydrolysiert als Phosgen. Die Hydrolyse beschleunigt sich durch Alkalizugaben und bei Erwärmung. Beim Kochen wird es in wenigen Minuten hydrolysiert nach

(10.21)

Mit wäßriger Natriumsulfidlösung bildet sich Schwefelkohlenstoff.

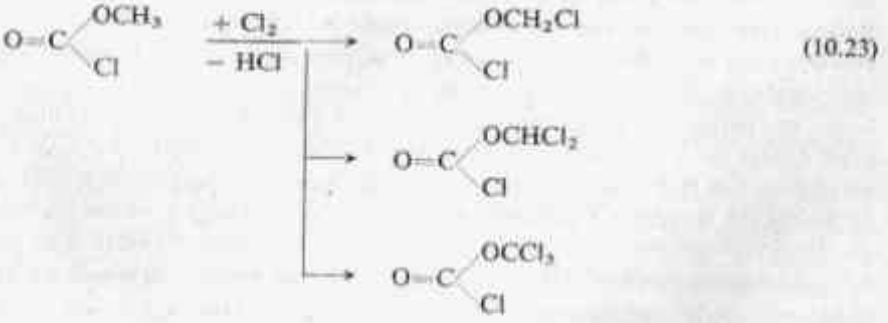
(10.22)

Notfalls können erwärmte Natriumsulfidlösungen zur Entgiftung von Diphosgen verwandt werden.

Die Umsetzung von Diphosgen mit Ammoniak erfolgt analog dem Phosgen unter Bildung von Harnstoff, eine stark exotherme Reaktion mit konzentrierten Ammoniaklösungen. Die Reaktionen mit Anilin, Hexamethylentetramin und Pyridin verlaufen ebenfalls analog.

10.2.4.3. Herstellung

Die drei möglichen Chlorkohlensäurechlormethylester lassen sich durch photokatalytische Chlorierung des Chlorkohlensäuremethylesters herstellen.



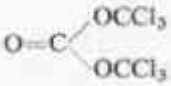
(10.23)

Ihre Trennung erfolgt durch fraktionierte Destillation.

10.2.4.4. Toxische Eigenschaften

Diphosgen wirkt als Inhalationsgift. Beim Kontakt mit dem flüssigen Kampfstoff kommt es zu harmlosen Hautreizungen oder in extremen Fällen zu leichten Verätzungen.
Zu Augenreizungen kommt es bei Konzentrationen über 5 mg · m^{-3}. Nach einer Minute Einwirkungszeit sind Konzentrationen von 40 mg · m^{-3} unerträglich. Die Dämpfe des Diphosgens greifen die oberen Atemwege wenig an.
Das durch das Diphosgen verursachte Krankheitsbild entspricht dem einer Phosgenvergiftung. Die ICt_{50} und die LCt_{50} sind ebenso groß wie die vom Phosgen. Nach einer Expositionszeit von 5 min sind 1000 mg · m^{-3} tödlich.

10.2.5. Kohlensäure-bis-(trichlormethyl)-ester



(10.24)

Andere Bezeichnungen:
Hexachlordimethylkarbonat, Triphosgen

Diese Verbindung bildet farblose Kristalle, die bei 78 bis 79 °C schmelzen. Sie siedet bei 205 °C, dabei zersetzt sie sich teilweise unter Abgabe von Phosgen und Diphosgen. Die Zersetzung kann auch katalytisch herbeigeführt werden. Chemisch verhält sich das Triphosgen wie Phosgen oder Diphosgen. Die Reaktionen verlaufen jedoch langsamer.
Diese Verbindung wurde in den dreißiger Jahren als potentieller Kampfstoff diskutiert; sie dürfte heute kaum noch Bedeutung haben.

10.3. Interhalogenverbindungen

Von den anorganischen Fluorverbindungen wurden während des zweiten Weltkriegs in Deutschland besonders die Schwefel- und die Halogen-Fluor-Verbindungen auf ihre militärische Brauchbarkeit geprüft. Von den letzteren wurde das Chlortrifluorid ausgewählt. Es fand das besondere Interesse HITLERS und anderer Naziführer, weil es sich als Brandmittel eignete und zugleich aber die Dämpfe wie auch die Flüssigkeit selbst zu schweren Schädigungen am menschlichen und tierischen Organismus führen. Unter der Deckbezeichnung «N-Stoff» wurde es in einer Anlage mit einer Tagesproduktion von 5 t hergestellt. Heute wird diese Verbindung in der chemischen Industrie als Fluorierungsmittel benutzt, außerdem auch noch als Zusatz zu Schweißgasen, um deren Verbrennungstemperaturen zu erhöhen.

Die Interhalogenverbindungen sind sehr reaktionsfreudig. Sie reagieren bei normalen Temperaturen mit Metallen und deren Oxide mit Nichtmetallen und mit organischen Stoffen. Gegenwärtig sind folgende Fluor-Halogenverbindungen bekannt (in Klam-

mern F und Kp in °C): ClF (−154, −100,8); ClF_3 (−83, 12,1); BrF (−33, 20); BrF_3 (9, 126); BrF_5 (−61, 40); JF (−10, -); JF_4 (−35, -); JF_7. Die Jodverbindungen zersetzen sich beim Schmelzen, das Jodheptafluorid ist ein farbloses, äußerst reaktionsfähiges Gas.

10.3.1. Chlortrifluorid

Das Monochlorfluorid, ClF, wurde 1929 von Ruff und Lass dargestellt und untersucht. Sie bewiesen auch die Existenz des Trichlorfluorids, ClF_3.
Hergestellt wird die Verbindung durch Reaktion von Chlor mit Fluor in einem Kupferreaktor bei 200 °C.

Unter normalen Bedingungen ist das Chlortrifluorid ein farbloses Gas. Als Flüssigkeit ist es farblos oder gelbgrün gefärbt. Es erstarrt bei −83 °C und siedet bei 21,1 °C (11,2 bis 11,75 °C). Die Dichte bei 15 °C beträgt 1,8403, bei 30 °C 1,7936 $g \cdot cm^{-3}$, die kritische Temperatur 154 °C.
Nach Grisard und Mitarbeitern kann der Dampfdruck vom Chlortrifluorid in Torr berechnet werden nach

$$\lg p = 7{,}36711 - 1096{,}917\,(t + 232{,}75).$$

Das Chlortrifluorid hat einen leicht süßlichen Geruch.
In Wasser löst sich das Chlortrifluorid unter Zersetzung. Es bildet sich Sauerstoff. Chemisch verhält es sich wie ein starkes Oxydationsmittel. Es greift Metalle unter Fluoridbildung an. Die weitere Reaktion mit Metallen ist von der Temperatur und der Herausbildung einer schützenden Fluoridschicht abhängig, z. B. beim Kupfer, wodurch die Darstellung in Kupfergefäßen erst möglich wird.
Nichtmetalle bilden keine Schutzschicht. Sie reagieren teilweise mit Chlortrifluorid so heftig, daß es zu Flammerscheinungen kommt. Selbst Oxide wie Schwefel(IV)-oxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid und auch Ammoniak reagieren mit Chlortrifluorid. Stark angegriffen werden organische Verbindungen und sonstige organische Materialien. Ein Tropfen Chlortrifluorid entzündet Textilgewebe, Holz, Papier und dergleichen. Es reagiert heftig mit der Füllung von Atemschutzfiltern und durchdringt die Schutzbekleidung, die dadurch in Brand gesetzt wird.
Das Chlortrifluorid gilt in imperialistischen Militärkreisen als ein ausgezeichnetes materialzerstörendes, brandstiftendes Kampfmittel, das zugleich vernichtend auf geschütztes und ungeschütztes Personal wirkt.
Als Inhalationsgift wirkt es sehr stark auf den gesamten Atemtrakt. Die Folgen sind Aufblähungen und Schwellungen der Lunge, Bronchialkontraktionen, Verätzungen der oberen Atemwege, eitrige Bronchitis. Hohe Konzentrationen führen unter starkem Reizhusten und unter Auswurf zu schwersten Lungenschädigungen. Die Vergiftung ist meist tödlich.

Gasförmiges Chlortrifluorid schädigt sehr stark die Augen, die Augenlider schwellen an, und die Hornhaut wird getrübt.
Auf der Hautoberfläche beginnen die Schädigungen mit starken Rötungen durch den vermehrten Blutgehalt der betroffenen Stellen. Im weiteren Verlauf kommt es zur Blasenbildung und zu schweren nekrotischen Zerstörungen des tiefer liegenden Gewebes.
Zur Ergänzung ist nachfolgend die toxische Wirkung an Ratten bei einer Konzentration von 480 ppm, die von HORN und WEISS beobachtet wurde, zusammengestellt.

Einwirkungszeit in min	Vergiftungsbild
2	Reizung der Nasenschleimhäute
4	Luftschnappen bei allen Tieren
5	Verätzungen an den Augen; die Augenlider fallen zu, schwellen an oder verkrusten
19	Speichelfluß; alle Tiere sind nahezu erschöpft; die Hornhaut des Auges ist angegriffen, sie wird milchigweiß
76	Tod der Tiere unter zeitweiligen krampfartigen Zuständen

10.4. Gefechtsanwendung lungenschädigender Kampfstoffe

Seit der Einführung der hochtoxischen phosphororganischen Kampfstoffe und der Toxinkampfstoffe haben die lungenschädigenden Kampfstoffe viel an Bedeutung eingebüßt und gehören nur noch zu den reservestrukturmäßigen Kampfstoffen der USA-Streitkräfte.
Phosgen und Diphosgen sind wegen ihrer Latenzzeit langsamwirkende Kampfstoffe, während das Chlortrifluorid als potentieller Kampfstoff den schnellwirkenden, zugleich aber den kurzwirkenden zugeordnet werden muß. Wegen ihrer geringen Wirkungsdauer eignen sich Phosgen und auch die übrigen lungenschädigenden Kampfstoffe besonders für offensive Absichten.
Das Diphosgen wurde nach dem zweiten Weltkrieg in deutscher Munition im Gemisch mit Nebelflüssigkeit wie mit Titan- und Zinn(IV)-chlorid vorgefunden. Die deutsche faschistische Luftwaffe verfügte für die Anwendung von Phosgen und Diphosgen über 250-, 500-, 1000- und 1800-kg-Bomben. Neben verschiedenen Artilleriemunitionstypen besaßen die anglo-amerikanischen Luftstreitkräfte die 500-lb-, M78- und die 4000-lb-, M56-Bombe. Bis zum zweiten Weltkrieg war die Kennzeichnung

phosgengefüllter Munition der USA-Streitkräfte 2 weiße Ringe, nach dem zweiten Weltkrieg ein grüner Ring und die Markierung CG-Gas.
Durch die Ausbildung einer Fluoridschicht läßt sich das Chlortrifluorid in entsprechenden eisernen Behältnissen, so auch in Granaten und Bomben aufbewahren bzw. abfüllen. Die faschistische deutsche Heeresführung sah außerdem den Einsatz derartiger Verbindungen in Minen vor.

10.5. Schutz gegen lungenschädigende Kampfstoffe, Entgiftung

Alle Atemschutzfilter, die gegenüber sauren Dämpfen Schutz gewähren, schützen auch vor lungenschädigenden Kampfstoffen. Durch Zusätze zu den Filtermaterialien der Atemschutzfilter kann eine mögliche Reaktion der Verbindungen vom Typ Chlortrifluorid mit den Adsorbentien verhindert werden.
Bei der Anwendung der Kampfstoffe vom Typ Phosgen ist das Anlegen der Schutzbekleidung kaum erforderlich, wohingegen bei Halogenfluoriden die Schutzmittel notwendig sind, aber nur dann schützen, wenn sie feucht gehalten werden. Einige polymere Stoffe sind gegenüber Interhalogenverbindungen relativ beständig, z. B. Polytrifluorchloräthylen. Derartige Polymere finden zum Schutz vor derartigen Verbindungen als Überzüge oder als poröse Materialien in Filtern Verwendung.
Nach der Anwendung lungenschädigender Kampfstoffe ist wegen deren hoher Flüchtigkeit eine Entgiftung der Kampftechnik, von Geräten und von Personal nicht notwendig. Bekleidung, Ausrüstung, Unterkünfte, gedeckte Stellungen usw. sind gut zu lüften. Die Entgiftung kann durch Erwärmung oder mit Wasserdampf gefördert werden.
Lebensmittel werden durch Phosgen oder Diphosgen nicht direkt vergiftet. Bei Erwärmung oder bei Zugabe von Wasser sind sie, soweit die gebildete Chlorwasserstoffsäure den Geschmack nicht beeinträchtigt, wieder verwendbar. Wasser wird durch Phosgen und Diphosgen kaum so vergiftet, daß es für technische Zwecke nicht verwendbar wäre. Für Genußzwecke genügt ein kurzzeitiges Erwärmen, und erforderlichenfalls macht sich eine Neutralisation erforderlich.

Kontrollfragen

1. Weshalb hat heute das Chlorgas als Kampfstoff keine Bedeutung mehr?
2. Charakterisieren Sie das Bild einer Phosgenvergiftung!
3. Leiten Sie aus den physikalischen Eigenschaften des Phosgens sein Verhalten nach der Anwendung in der Atmosphäre ab!
4. Welche chemischen Eigenschaften besitzt das Phosgen?
5. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Diphosgen mit Natronlauge!

6. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Diphosgen in einer Natriumkarbonatlösung auf!
7. Weshalb kann die Reaktion des Phosgens und des Diphosgens mit Anilin analytisch genutzt werden?
8. Weshalb wurde im ersten Weltkrieg das Hexamethylentetramin in Atemfiltern verwandt?
9. Beschreiben Sie die Eigenschaften des Chlortrifluorids!
10. Vergleichen Sie die chemischen Eigenschaften des Diphosgens mit denen des Chlorpikrins an Hand ihrer chemischen Konstitution miteinander!

Literaturhinweise

Brintzinger, H., u.a.: Der Verlauf der kathodischen Reduktion von Trichlormethan; in: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. *53* (1949), S. 109–113.

Drägerwerke Lübeck: Mitteilungen zum Gasspürgerät, Folge 38, Phosgen-Prüfröhrchen (Mai 1960).

Gillert, H.: Die Kampfstoff-Erkrankungen, Berlin–Wien 1938.

Grisard, J. W., H. A. Bernhardt u. G. D. Oliver: Thermal Data, Vapor Pressure and Entropy of Chlorine Trifluoride; in: J. Am. Chem. Soc. *73* (1951), S. 5725–5727.

Horn, H. J., und R. J. Weir: Inhalation Toxicology of Chlorine Trifluoride; in: A.M.A. Arch. of Ind. Health (1955), S. 515–521 (28 Literaturangaben).

Ruff, O., und Laass: Konstanten der Chlorfluoride; in: Ztschr. Anorg. Allgem. Chem. *183* (1929), S. 214.

Simon, J. H.: Fluorine Chemistry, New York 1950.

Schmidt, J.: Das Kohlenmonoxid, Leipzig 1950.

11. Allgemeingiftige Kampfstoffe

11.1.	Zyanwasserstoff und Halogenzyane	353
11.1.1.	Chemische Konstitution und Wirkung	354
11.1.2.	Zyanwasserstoff	357
11.1.2.1.	Physikalische Eigenschaften	357
11.1.2.2.	Chemische Eigenschaften	359
11.1.2.3.	Herstellung	361
11.1.2.4.	Toxische Eigenschaften	362
11.1.3.	Halogenzyane	363
11.2.	Arsen- und Phosphorwasserstoff	366
11.3.	Kohlenmonoxid	367
11.4.	Gefechtsanwendung allgemeingiftiger Kampfstoffe	371
11.5.	Schutz gegen allgemeingiftige Kampfstoffe und Entgiftung	372
	Kontrollfragen	373
	Literaturhinweise	373

11. Allgemeingiftige Kampfstoffe

Als chemische Kampfstoffe mit einer allgemeingiftigen Wirkung kamen im ersten Weltkrieg die Blausäure, das Chlor- und Bromzyan und der Schwefelwasserstoff zur Anwendung. Militärische Bedeutung erlangten sie nicht. Ohne Ausnahme besitzen Verbindungen, die man den allgemeingiftigen Kampfstoffen zuordnet, gewisse, für Kampfstoffe ungeeignete Eigenschaften. Viele Staaten, so auch das faschistische Deutschland, verneinten die Anwendung derartiger Verbindungen in einem Krieg. Entgegen dieser Annahme entwickelten einige Länder neue Anwendungsmittel und verbesserten die Anwendungstechnik. Das traf besonders für die Blausäure zu. Innerhalb kurzer Zeit konnte man für mehrere Minuten Blausäurewolken mit großen Konzentrationen erzeugen. Man hätte im zweiten Weltkrieg die Blausäure und andere allgemeingiftige Verbindungen mit Erfolg als Kampfstoff im Gefecht einsetzen können, weil man von militärischer Seite dem Atemschutz gegenüber diesen Stoffen wenig Bedeutung geschenkt hatte. Das traf besonders in Deutschland zu.

Die Giftwirkung der allgemeingiftigen Kampfstoffe beruht auf ihrem Einfluß auf spezifische enzymatische Vorgänge und auf gewisse Stoffwechselprozesse. Ihre Vergiftungsbilder sind sehr unterschiedlich. Man bezeichnet sie auch als Blutgifte und ordnet sie toxikologisch in die Gruppe der «erstickenden Stoffe» ein.

Alle in diesem Abschnitt behandelten Verbindungen werden in der chemischen Industrie für den zivilen Bedarf produziert. Sie werden in großen Mengen zur Synthese organischer Verbindungen, die in den verschiedensten Industriezweigen benötigt werden, hergestellt. Ihre Produktion hat in den letzten Jahrzehnten einen enormen Aufschwung erfahren, so daß für den Fall ihrer Verwendung als Kampfstoff in kapitalistischen Ländern ausreichende Produktionskapazitäten vorhanden sind.

Die allgemeingiftigen Kampfstoffe sind kurz- und meist schnellwirkende Kampfstoffe, die mit dem Ziel der Tötung des Gegners direkt oder indirekt eingesetzt werden.

Sie zählen in den USA zu den reservestrukturmäßigen Kampfstoffen. Ihre Produktionskosten sind im allgemeinen niedrig.

11.1. Zyanwasserstoff und Halogenzyane

Magendie, ein französischer Pharmakologe, lenkte die Aufmerksamkeit der Militärs auf die enorme Giftigkeit der Blausäure, von der ein Tropfen, auf die Zunge oder die Bindehaut eines

Hundes gebracht, das Tier auf der Stelle, nach zwei, drei Atemzügen tötet. Als «Forestite» gelangte sie dann 1916 zum Einsatz.
Die französische Armee setzte im ersten Weltkrieg etwa 4000 t Blausäure ein. Zu nennenswerten Verlusten kam es durch ihren Einsatz nicht. Die Gefechtskonzentrationen waren zu niedrig, so daß keine ernsthaften Vergiftungen beim Gegner auftraten. Durch die Herstellung von Blausäuregemischen versuchte man die ungünstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften dieses Giftstoffs aufzubessern. Als Gemische kamen unter anderem zur Anwendung das «Vincennite», bestehend aus 50% Blausäure, 30% Arsen(III)-chlorid, 15% Zinn(IV)-chlorid, 5% Chloroform; das «Manganite» bestand aus Blausäure und Arsen(III)-chlorid (1:1). Britischerseits kamen das Gemisch IL (Blausäure und Chloroform, 1:1) oder Blausäure-Chlorzyan-Gemische zur Anwendung. Durch die reizerregende Wirkung des Chlorzyans sollten die Soldaten außerdem zum Absetzen der Schutzmaske gezwungen werden.
Das Chlorzyan wurde später ohne Blausäure allein oder im Gemisch mit Arsen(III)-chlorid als Kampfstoff eingesetzt.
Mit den vor dem zweiten Weltkrieg in einigen Armeen neu entwickelten Anwendungsmitteln für Blausäure konnten in Erdbodennähe so hohe Gefechtskonzentrationen geschaffen werden, durch die innerhalb weniger Sekunden alles Lebende getötet worden wäre. Mit erbeuteten Flugzeugabsprühgeräten der Alliierten stellten die Deutschen in ihrer Erprobungsstelle Munsterlager fest, daß die im Tiefangriff damit gebildeten Blausäurekonzentrationen ihre strukturmäßigen Heeresatemschutzfilter durchschlugen.
Lange Zeit ergaben sich noch Schwierigkeiten in der wirksamsten Zusammensetzung der Adsorbentien für universell filtrierende Atemschutzfilter. Dieses Problem gilt seit einigen Jahren als gelöst, wodurch der militärische Wert der Blausäure geringer geworden ist.
Die Blausäure benutzten die deutschen Faschisten als «Zyklon B» zur Massentötung von Menschen in den Konzentrationslagern. Sie diente lange Jahre in den USA zur Vollstreckung von Todesurteilen, die in speziellen Gaskammern vorgenommen wurden.

Neben ihrer großen industriellen Bedeutung als Zwischenprodukt zur Herstellung der Nitrile, als Ausgangsprodukt für viele Plaste und Kunstfasern, als Komplexbildner in der Metallurgie, zur Herstellung von Aminosäuren und anderem findet die Blausäure in großen Mengen als Schädlingsbekämpfungsmittel auf Schiffen, in Mühlbetrieben usw. Verwendung. In den USA werden jährlich etwa 200000 Tonnen Blausäure in 11 Anlagen produziert.

11.1.1. Chemische Konstitution und Wirkung

Der Zyanwasserstoff, die sogenannte Blausäure, ist die Stammverbindung der Nitrile und Isonitrile. Sie tritt in zwei tautomeren Formen auf, als Zyanwasserstoff (Nitrilform, I) und als Isozyanwasserstoff (Isonitrilform, II).

$$\underset{\text{I}}{HC{\equiv}N} \underset{+\,H^{\oplus}}{\overset{-\,H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} C{\equiv}N^{\ominus} \underset{-\,H^{\oplus}}{\overset{+\,H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{II}}{\overset{(-)\,(+)}{C{\equiv}N{-}H}} \qquad (11.1)$$

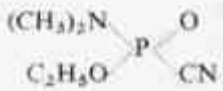
Das Gleichgewicht ist nach (I) verschoben. Der Anteil der Isozyanwasserstoffsäure beträgt nicht mehr als 0,5%.

Beide Formen sind sehr giftig. Isonitrile sind giftiger als Nitrile.

Die Substitution des Wasserstoffs der Blausäure durch Alkyle, Aryle, eine Zyangruppe (man erhält Dizyan) oder durch Halogene führt zur Verminderung der Toxizität. Das Akrylnitril, $CH_2=CH-C\equiv N$, ist z. B. weniger giftig als der Zyanwasserstoff. Obwohl die Symptome einer Akrylnitrilvergiftung mit denen einer Zyanvergiftung vergleichbar sind, scheint der Wirkungsmechanismus ein anderer zu sein.

Die Substitution durch Halogenatome führt zu Verbindungen mit starker tränenreizender Wirkung. Es sind Substanzen, die man wegen ihrer Toxizität zu den allgemeingiftigen zählt. Im Organismus wird aus ihnen Zyanwasserstoff freigesetzt. Ihr Wirkungsmechanismus ist der gleiche wie der der Blausäure.

Wird der Wasserstoff durch bestimmte Phosphororganyle substituiert, wie etwa beim N,N-Dimethylaminoäthylzyanphosphat (Tabun, 11.2), so sind diese Verbindungen giftiger. Ihre größere Toxizität ist auf einen anderen Wirkungsmechanismus zurückzuführen.



(11.2)

Die militärisch verwendbaren allgemeingiftigen Zyanverbindungen wirken vor allem durch Inhalation. Flüssig dringen sie durch die Haut. Ein Tropfen Blausäure, durch die Schleimhäute oder durch eine Wunde in den Organismus gelangt, kann einen Menschen töten. Die beachtliche Kutanwirkung zeigt sich im Tierversuch. Wird der Schwanz einer Ratte in Blausäure getaucht, so tritt der Tod durch Resorption zwischen 10 min und 70 min ein.

Zu peroralen Vergiftungen kommt es nach dem Genuß von Lebensmitteln oder Wasser, die mit Zyaniden vergiftet wurden. Als Sabotagegifte eignen sich die Alkalizyanide. Es treten im wesentlichen die gleichen Vergiftungssymptome auf wie nach der Inhalation von Blausäure.

Die Wirkung der Blausäure beruht auf einer irreversiblen Hemmung der eisenhaltigen Atmungsfermente. Durch die große Affinität des Zyanions zum Fe^{3+} der Zytochromoxydase verliert dieses seine Aktivität. Die Zytochromoxydase ist ein Eisenporphin (11.3) enthaltendes Enzym, das das Zyanion koordinativ bindet.

(11.3)

Es kontrolliert die Zelloxydationsvorgänge, die mehr als 90% der Atmungstätigkeit der Zelle ausmachen. Seine Funktion ist dabei die reversible Bindung von Sauerstoff und Kohlendioxid, ähnlich dem Hämoglobin. Es befindet sich in allen Zellen. Durch seine Hemmung kommt die Zellatmung zum Stillstand. Die Folge ist Sauerstoffmangel der Zellen. Das erklärt den erhöhten Oxyhämoglobingehalt im venösen Blut und das oftmals rötliche Aussehen der Vergifteten im Todesmoment.

Für das häufig unterschiedliche Vergiftungsbild einer Blausäurevergiftung wird eine Reizperiode als Ursache angesehen, die bei der Zellanoxie auftritt und am empfindlichsten die Nervenzellen trifft. Allerdings treten Hirnschädigungen erst bei abnormen, überhöhten Intoxikationen auf. Die Vergiftungen sind von der Intensität der Hemmung der Gehirngewebsatmung abhängig. Nach KWASSENKO müssen bei Katzen durchschnittlich 70% der Gewebsatmung blockiert sein, um den Tod herbeizuführen, das entspricht einer Dosis (auf Natriumzyanid bezogen) von 2 bis 2,2 mg NaCN/kg Körpergewicht. Bei Dosen von 1,7 bis 1,8 mg NaCN/kg ist die Gewebsatmung um 40 bis 50% gehemmt, hier tritt der Tod nicht ein.

Der Organismus ist in der Lage, gewisse Zyanmengen durch Ausatmung, Thiozyanat- oder Zyanhydrinbildung zu entgiften.

Die Blausäurevergiftung verläuft schnell. Die Vergifteten bemerken einen Bittermandelgeruch und -geschmack, teils auch einen metallischen Geschmack. Anfangs verspürt man ein brennendes Gefühl im Hals, Gaumen und Zunge werden steif und taub. Das Sprechen ist erschwert, es dröhnt im Kopf und in den Ohren. Speichelfluß, Übelkeit, Erbrechen und Schwächegefühl sind oft mit einem sich steigernden Wärmegefühl am ganzen Körper verbunden.

Das folgende Stadium wird durch eine zunehmende Atemnot eingeleitet. Brustbeklemmung, Angst, unsicherer Gang, Pupillenerweiterung, Verlust des Seh- und Gehörvermögens und des Bewußtseins wechseln über zu tonischen und klonischen Krämpfen mit Urin- und Stuhlabgang. Haut und Schleimhaut verfärben sich rot. Die Atmung wird langsamer und hört schließlich ganz auf. Die Herztätigkeit setzt sich noch nach Eintritt des Atemstillstands für einige Minuten fort.

Je nach der Konzentration tritt der Tod bei einer Blausäurevergiftung nach 15 bis 30 min ein. Bei hohen Konzentrationen fallen die Betroffenen sofort tot um, oder sie taumeln, ringen nach Luft und fangen an zu schreien, was in ein Röcheln übergeht. Sie fallen zu Boden und sterben nach 3 bis 5 min nach einer kurzen Pause krampfhafter Bewegungen. Die Hautfarbe der Vergifteten ist rot bis violett. Das gleiche Vergiftungsbild tritt bei oraler Aufnahme hoher Dosen von Zyanid auf.

Die Halogenzyane wirken als Inhalationsgifte wie die Blausäure. Sie reizen die Atmungsorgane und die Augen und töten bei entsprechender Konzentration schnell.

11.1.2. Zyanwasserstoff

$$H-C\equiv N \qquad (11.4)$$

Übliche Bezeichnungen und Abkürzungen: (D) Blausäure (USA) AC (GB) VN (F) Forestite

Die Blausäure wurde von SCHEELE 1872 in Stockholm isoliert. Man nimmt an, daß der schwedische Gelehrte das erste Opfer seiner Entdeckung wurde, weil er bei Laborarbeiten 1876 plötzlich verstarb.
Blausäure wurde im zweiten Weltkrieg als Kampfstoff bereitgestellt. Ihre mögliche Anwendung ist in Anbetracht der giftigeren phosphororganischen Kampfstoffe umstritten. Sie ist als potentieller Kampfstoff zu betrachten.

11.1.2.1. Physikalische Eigenschaften

Die reine Blausäure ist eine klare, farblose Flüssigkeit, die bei −13 °C zu einer fasrigen, kristallinen Masse erstarrt und die bei −15 °C schmilzt. Sie hat einen eigenartigen betäubenden Geruch, der in starker Verdünnung an Bittermandel erinnert und der durch Lähmung der Geruchsnerven oft nicht wahrnehmbar ist (!).
Die Blausäure ist nur über einen kleinen Temperaturbereich flüssig. Ihre Anwendung unter −13 °C ist unmöglich. Wegen ihres hohen Dampfdrucks bzw. ihrer niedrigen Siedetemperatur ist sie bei normalen Temperaturen sehr flüchtig. Ihre militärische Anwendung verlangt deshalb extrem hohe Gefechtskonzentrationen.
Die Verdunstung eines Blausäuretropfens an der Luft ist so schnell, daß ein Teil des Tropfens durch den Wärmeentzug erstarrt.

Tabelle 11.1 Physikalische Angaben über Blausäure

F	°C	−15 ... 14,5
Fp	°C	−13 ... 13,4
Kp_{760}	°C	25,6 ... 26,5
p_s bei 20 °C		Tabelle 11.2
C_{max} bei 20 °C		Tabelle 11.2
Dampfdichte		0,947
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	0,6894
kritischer Druck	atm	53,3
kritische Temperatur	°C	183,5
Löslichkeit in		
– Wasser		in jedem Verhältnis
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich in Alkoholen, Äther, Halogenalkanen, Phosphororganylen

Temperatur	Dampfdruck	Sättigungskonzentration
°C	Torr	$mg \cdot l^{-1}$
−10	165	–
0	264	343
10	410	–
20	612	873 (891)
25	739	–
30	893	910
40	1270	–

Tabelle 11.2
Dampfdruck und Sättigungskonzentration der Blausäure bei verschiedenen Temperaturen

Infolge der großen Flüchtigkeit vergiftet die Blausäure nur die Atmosphäre. Vergiftungen von Oberflächen über mehrere Minuten sind ausgeschlossen. Selbst bei extrem hohen Gefechtskonzentrationen beträgt die Wirkungsdauer im Sommer im offenen Gelände kaum 5 min, im bewaldeten Gelände etwa 10 min, im Winter bis zu einer Stunde.

Die flüssige Blausäure läßt sich unter Berücksichtigung ihrer Volumenausdehnung (kubischer Ausdehnungskoeffizient beträgt bei 20 °C $1{,}93 \cdot 10^{-3}\ grd^{-1}$) in speziellen Behältern lagern und transportieren. In den USA transportiert man flüssige Blausäure (99,5%ige) in Kesselwagen. Durch den hohen Dampfdruck kann der Innendruck in hermetisch abgeschlossenen Behältnissen beträchtlich hoch sein.

Aus den wäßrigen Lösungen läßt sich der Zyanwasserstoff durch Erwärmung oder durch Einleiten eines Luftstroms abtreiben. Die Löslichkeit der Blausäure in Chor- und Bromzyan wie auch in Arsen(III)-chlorid nutzte man im ersten Weltkrieg zur Herstellung von Gemischen, um die relative Dampfdichte der Blausäure zu erhöhen. Textilfasern aus Zellulose- oder Eiweißmaterialien und andere natürliche Produkte adsorbieren den Zyanwasserstoff sehr leicht. 100 g der nachfolgend aufgeführten Materialien adsorbieren folgende Zyanwasserstoffmengen in mg:

– Gummi	2	– Federn	49,6
– Leinen	13,6	– Wollflanell	74,4
– Leder	36,4	– trockenes Stroh	93
– Roßhaar	47,6	– feuchtes Stroh	126,3

Die Blausäuredämpfe werden außerdem adsorbiert durch Flüssigkeitsoberflächen, Lebensmittel, Ziegel, Beton und Holz. Je nach Stärke der Dämpfe diffundieren diese durch poröse Wände, selbst durch Eierschalen unbeschädigter Eier.

Als Schädlingsbekämpfungsmittel wird die flüssige Blausäure meist mit Kieselgur als Trägermittel verwendet. Zugemischte Augenreizstoffe (z.B. Chlorkohlensäuremethylester, Bromessigsäuremethylester, Chlorpikrin, Chlorzyan) dienen als Warnstoff.

Das in den Vernichtungslagern des faschistischen Deutschlands zur Tötung wehrloser Kinder, Frauen und Männer verwendete *Zyklon B* war ein Präparat aus flüssiger Blausäure und Kieselgur.

11.1.2.2. Chemische Eigenschaften

Die Blausäure ist unbeständig. Sie läßt sich unter Luftabschluß längere Zeit, über Monate hinaus, lagern. Früher oder später zersetzt sie sich jedoch explosionsartig. Die Explosionsstärke ist mit der des TNT (Trinitrotoluol, ein militärischer Explosivstoff) vergleichbar.
Die explosionsartige Zersetzung wird durch eine schnelle, unkontrollierbare Polymerisation der flüssigen Blausäure verursacht. Durch die bei der Polymerisation frei werdende Wärme zersetzt sich die Blausäure in gasförmige Produkte. Druckanstieg und Explosion sind die Folge. Geringe Wasser-, Ammoniak- und Alkalimengen fördern die Polymerisation. In Eisenbehältnissen polymerisiert feuchte Blausäure unmittelbar nach der Herstellung. Zu Beginn der Polymerisation wird die farblose Blausäure gelb, später dann braun. Dann fällt ein Niederschlag aus, ein Konglomerat braunschwarzer amorpher Flocken, das die gesamte Flüssigkeit erfaßt. Bei bereits aufgetretener Verfärbung kann sich unter Umständen die Polymerisation so schnell weiter entwickeln, daß der Umgang mit einer solchen Blausäure gefährlich wird.

Die flüssige Blausäure wird zur Lagerung stabilisiert. Saure Stabilisatoren wie Schwefel-, Phosphor- und Essigsäure, Säurechloride und auch Halogenzyane stabilisieren nur für eine begrenzte Zeit. Sie entfernen das bei der autokatalytischen Hydrolyse gebildete Ammoniak bzw. das Ammoniumzyanid und drängen die Ionisation der Blausäure zurück. Bessere Stabilisatoreigenschaften besitzen Kobalt- und Nickeloxalat. Man benutzt sie bei der Aufbewahrung der Blausäure in Metallgefäßen. Als weitere Stabilisatoren für Blausäure finden weiterhin verschiedene Kobaltsulfonate und reine Metalle wie Silber, Kupfer, Kobalt und Nickel Verwendung. Es werden meist Kombinationen verschiedener Stabilisatoren benutzt, die auch als Überzüge auf die Metalloberflächen aufgetragen sein können.
Flüssige Blausäure greift die vorstehend genannten Metalle sowie Aluminium, Zink und Chrom-Nickel-Stähle nicht an. Sie korrodiert Eisen, Chromstahl und Blei.

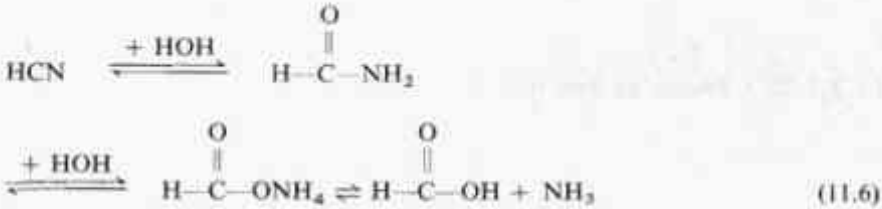
Blausäure ist eine sehr schwache Base. Aus ihren Salzen, den Zyaniden, wird sie schon durch die Einwirkung des Kohlendioxids der Luft verdrängt.

$$2NaCN + CO_2 + \tfrac{1}{2}H_2O \rightarrow 2HCN + Na_2CO_3 \qquad (11.5)$$

Deshalb riechen Alkalizyanide an der Luft schwach nach Zyanwasserstoff.
Die Alkalizyanide, die man durch Einleiten von Zyanwasserstoff in die Hydroxidlösungen erhält, sind in Wasser gut löslich. Sie reagieren in wäßrigen Lösungen basisch. Da sie ebenso giftig wie der Zyanwasserstoff sind, können sie als Sabotagegifte Bedeutung haben.

Hydrolyse

Die Blausäure reagiert in wäßrigen Lösungen schon bei normaler Temperatur nach

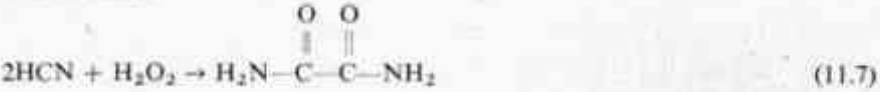


$$HCN \xrightleftharpoons{+\,HOH} H{-}C(=O){-}NH_2 \xrightleftharpoons{+\,HOH} H{-}C(=O){-}ONH_4 \rightleftharpoons H{-}C(=O){-}OH + NH_3 \qquad (11.6)$$

wobei sich als Endprodukt die Methansäure (Ameisensäure) bildet.
Die Giftigkeit wäßriger Blausäurelösungen nimmt im Verlauf der Hydrolyse ab. Alkalien und Säuren fördern die Hydrolyse besonders in der Wärme. Mit Alkalihydroxidlösungen reagiert flüssige Blausäure heftig und explosionsartig.
Vergiftungen von Wasser durch Zyanwasserstoff sind kaum zu erwarten.

Oxydation

Gegenüber Oxydationsmitteln ist die Blausäure wenig beständig. Mit Wasserstoffperoxid bildet sich nach



$$2HCN + H_2O_2 \rightarrow H_2N{-}C(=O){-}C(=O){-}NH_2 \qquad (11.7)$$

das Oxamid, eine kristalline und ungiftige Verbindung.

Die Oxydation mit Wasserstoffperoxid ist zur Entgiftung geringer Mengen zyanhaltigen Wassers geeignet. 1 mg NaCN erfordert etwa 2,8 g Wasserstoffperoxid (bezogen auf 100%). Bei der starken exothermen Reaktion entstehen unter anderen Ammoniak, Stickoxide und vermutlich auch Stickstoff. Die Umsetzung ist nicht vollständig. Etwa 1,6% NaCN werden nicht oxydiert.

Halogenierung

Zyanwasserstoff, in wäßriger Lösung mit Halogenen oder Halogenierungsmitteln umgesetzt, führt zu den entsprechenden Halogenzyanen.

$$HCN + Cl_2 \rightarrow ClCN + HCl \qquad (11.8)$$

Meist werden diese aus den Zyaniden hergestellt.

Komplexbildung

Die Blausäure und viele ihrer Salze sind ausgezeichnete Komplexbildner. Im alkalischen Medium reagieren sie mit Schwermetallsalzen, wie Eisensulfaten und Kupfersulfaten, zu entsprechenden komplexen Verbindungen.
Als weitere Schwermetalle, die Zyankomplexe bilden, seien genannt: Ag, Au, Cr, Ni, Pt, Zn, Mo, W, Mn, Ir.

Die Komplexbildung beruht darauf, daß die gebildeten Schwermetallzyanide sich in den Alkalizyanidlösungen auflösen und zu Komplexen zusammentreten.

$$2CN^{\ominus} + Fe^{2\oplus} \rightarrow Fe(CN)_2$$
$$4NaCN + Fe(CN)_2 \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6] \quad (11.9)$$

$$3CN^{\ominus} + Fe^{3\oplus} \rightarrow Fe(CN)_3$$
$$3NaCN + Fe(CN)_3 \rightarrow Na_3[Fe(CN)_6] \quad (11.10)$$

Die Neigung zur Komplexbildung kann zur Entgiftung der flüssigen Blausäure oder von zyanidhaltigem Wasser genutzt werden. Die Komplexverbindungen sind ungiftig und nicht flüchtig. Kupfer- und Zinksalze werden bevorzugt zur Entgiftung der Einatmungsluft in Atemschutzfiltern verwendet. Mit ihnen wird die Aktivkohle imprägniert. Die Zyanwasserstoffsäure ist eine reaktionsfreudige Verbindung, die in der synthetischen Chemie eine weite Verbreitung gefunden hat. Die meisten dieser Reaktionen interessieren militärchemisch nicht, so daß auf die Lehrbücher der organischen Chemie verwiesen werden kann.

11.1.2.3. Herstellung

Wegen ihrer großen industriellen Bedeutung ist für die Herstellung der Blausäure eine Vielzahl von Methoden ausgearbeitet und in der chemischen Industrie eingeführt worden. Die wichtigsten sind (s. Bild 11.1):

- die direkte Synthese aus Ammoniak und Kohlenmonoxid in Gegenwart geeigneter Katalysatoren (Aktivkohle, Thorium-, Zirkon-, Vanadiumoxid und anderer) bei 500 bis 800 °C;
- die indirekte Synthese aus Ammoniak und Kohlenmonoxid zu Formamid, aus dem katalytisch (Silikal, Al_2O_3, Al-phosphate und andere) bei 350 bis 450 °C (bei verschiedenen Verfahren schon bei 200 °C) Wasser abgespalten wird;
- die Synthese aus Ammoniak, Kohlenmonoxid und Natriumkarbonat über Natriumzyanid; hier wird ein Gasgemisch beider Gase mit Wasserstoff ($NH_3:CO:H_2 = 2:6:2$) durch eine 620 °C heiße Natriumkarbonat-Natriumzyanid-Schmelze (10:1) geleitet; das in geringen Mengen (8%) gebildete Natriumzyanid wird bei 700 °C durch Kohlenmonoxid völlig zum Natriumzyanid reduziert;
- die katalytische Verbrennung eines Gemischs aus Methan oder anderen Alkanen bis C_5, Ammoniak und Luft an den gleichen Kontakten wie bei der Ammoniakverbrennung (Pt, Pt-Ir, Os) bei 1000 bis 1200 °C zum Zyanwasserstoff; dieses Verfahren wird besonders in erdölverarbeitenden Ländern angewandt; endotherm läßt sich im elektrischen Lichtbogen das Ammoniak mit Methan ohne Luft unter Normaldruck zum Zyanwasserstoff umsetzen;
- die Umsetzung von Kalziumzyanamid mit Kohlenstoff und Natriumchlorid zum Natriumzyanid, teilweise auch zum Kalziumzyanid; aus den Salzen wird Zyanwasserstoff durch Mineralsäuren freigesetzt;
- im Wirbelschichtverfahren aus Kalziumzyanamid mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Zusatz von verstäubtem Karbid; das Gemisch enthält ebensoviel Zyanwasserstoff wie das bei der direkten Synthese aus Kohlenmonoxid und Ammoniak.

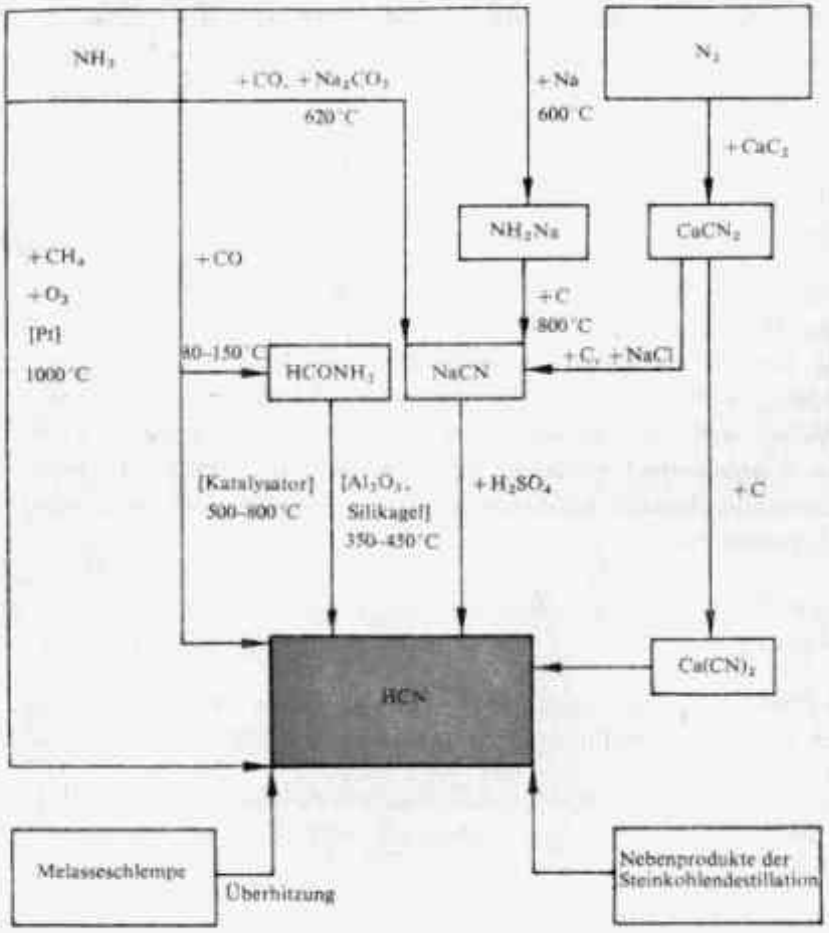


Bild 11.1 Industrielle Herstellungsverfahren der Blausäure

11.1.2.4. Toxische Eigenschaften

Der Zyanwasserstoff ist ein Zellgift ohne reizerregende Wirkung. Die Giftwirkung tritt nach der Einatmung, nach Resorption durch die Haut oder nach oraler Aufnahme ein.

Nach einer 6stündigen Expositionszeit sind Konzentrationen um 20 mg · m^{-3} ungefährlich, ebenso solche unter 50 mg · m^{-3} nach einer Stunde. Zu Vergiftungen führen unbedingt Konzentrationen über 80 mg · m^{-3}.

Die LCt_{50} für eine Konzentration von 200 mg · m^{-3} wird mit 2000 mg · min · m^{-3} angegeben. Diese Konzentration gilt als die unbedingt handlungsunfähig machende. Bei einer LCt_{50} von 5000 mg · min · m^{-3} tritt der Tod nach einer halben bis einer Minute ein.

Die tödliche Blausäuredosis für Menschen beträgt 1,0 mg je kg Körpergewicht. Das entspricht für NaCN etwa 1,8 mg/kg und für KCN etwa 2,4 kg/mg.
Sowohl die gasförmige als auch die flüssige Blausäure wird durch die Haut resorbiert. Gefährlich ist ein Kontakt mit flüssiger Blausäure. Vergiftungen durch Resorption können trotz Atemschutz bei einem längeren Aufenthalt in Konzentrationen über 500 $mg \cdot m^{-3}$ auftreten.

Von Unglücksfällen aus der Industrie ist bekannt, daß bei sofortiger Hilfe, die in den ersten Minuten einsetzte, und einer darauffolgenden Behandlung selbst Menschen am Leben geblieben sind, die mit Blausäure überschüttet wurden und eine Stunde keine Lebenszeichen von sich gaben. Bei zu spät einsetzender Hilfe gehen solche Fälle tödlich aus.

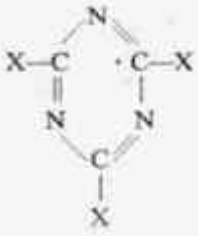
11.1.3. Halogenzyane

Im ersten Weltkrieg verwendete man meist in Gemischen mit anderen Kampfstoffen (Zyanwasserstoff, Bromazeton) nur das Chlor- und Bromzyan (11.11 und 11.12). Im zweiten Weltkrieg befand sich nur noch Chlorzyan im Bestand der USA-Streitkräfte. Die Halogenzyane dürften als chemische Kampfstoffe unbedeutend sein. Sie haben aber große Bedeutung in der chemischen Industrie.

ClCN (11.11)

BrCN (11.12)

Das *Chlorzyan* ist eine niedrigsiedende Flüssigkeit, die schon bei $-6\,^{\circ}C$ erstarrt und demzufolge je nach der Lufttemperatur gasförmig, flüssig oder fest sein kann. Es ist eine sehr flüchtige Verbindung.
Das kristalline *Bromzyan* ist weniger flüchtig. Beide Verbindungen lösen sich in Wasser begrenzt, in organischen Lösungsmitteln und in einigen Kampfstoffen gut.
Die Halogenzyane polymerisieren ähnlich der Blausäure. Die Polymerisation wird durch Säuren, Restchlor und Wasser gefördert. Es bilden sich trimere Zyanurhalogenide (X=Cl, Br).



(11.13)

Ihre Lagerung ist nur mit Zusätzen von Polymerisationsinhibitoren möglich.
Chemisch sind die Halogenzyane Halogensubstitutionsprodukte des Zyanwasserstoffs oder Säurehalogenide der Zyansäure, HO—C≡N.

Tabelle 11.3 Physikalische Angaben über Chlor- und Bromzyan

		Chlorzyan	Bromzyan
F	°C	−6,5	52
Kp_{760}	°C	13,1	61,3
p_s		Tabelle 11.4	
C_{max} bei 15 °C	mg · l^{-1}	2600	etwa 150
Dampfdichte		2,1	3,4
ϱ bei t °C	g · cm^{-3}	1,218^{4}	2,02^{20}
Löslichkeit in			
– Wasser	%	6–7	weniger
– organischen Lösungsmitteln		löslich in Alkoholen, Äther, Benzin	
– KS		löslich in Chlorpikrin, Blausäure, Schwefelyperit[1])	

[1]) Nicht Bromzyan.

Die Hydrolyse bei normalen Temperaturen liefert die unbeständige Zyansäure, die durch die Halogenwasserstoffsäure zu Kohlendioxid und dem Ammoniumhalogenid zersetzt wird.

$$X{-}CN \xrightarrow[-HX]{+HOH} [HO{-}C{=}N \rightleftharpoons O{=}C{-}NH] \xrightarrow{+HOH} CO_2 + NH_3 \qquad (11.14)$$

Mit Alkalien bilden sich die ungiftigen Zyanate.

$$X{-}CN + 2HO^{\ominus} \rightarrow OCN^{\ominus} + X^{\ominus} + HOH \qquad (11.15)$$

Tabelle 11.4
Dampfdruck der Halogenzyane bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur	Dampfdruck	
°C	Torr	
	ClCN	BrCN
−10	271	–
0	444	21
10	682	–
15	–	63
20	1002	90
25	–	120
30	1427	–

Zur Entgiftung eignen sich deshalb Alkalihydroxidlösungen. Ebenso eignet sich Ammoniak in wäßrigen und auch ätherischen Lösungen. Hier entsteht als Reaktionsprodukt das ungiftige Zyanamid.

$$X{-}CN + 2NH_3 \rightarrow NH_2CN + NH_4X \tag{11.16}$$

Zu einer analogen Reaktion kommt es mit tertiären Aminen. Die zunächst gebildeten Additionsprodukte zerfallen bei Erwärmung in Dialkylzyanamid und Alkylhalogenid.

$$X{-}CN + NR_3 \rightarrow \left[NC{-}\overset{\oplus}{N}R_3\right] X^{\ominus} \rightarrow NC{-}NR_2 + RX \tag{11.17}$$

Die Dialkylzyanamide hydrolysieren leicht zu sekundären Aminen.

$$R_2N{-}CN \xrightarrow[-\,NH_3]{+\,2HOH} R_2N{-}COOH \xrightarrow[-\,CO_2]{} R_2NH \tag{11.18}$$

An Pyridin addiert sich das Halogenzyan. Das Additionsprodukt Zyanpyridiniumhalogenid wird durch Hydrolyse gespalten, ein Spezialfall der Aufspaltung zyklischer Amine. Es bildet sich das tautomere 5-Zyanamid-pentadien-(2,4)-al (Glutakonaldehydzyanamid), das weiter zum 5-Oxypentadien-(2,4)-al (Glutakondialdehyd) hydrolysiert.

$$\left[NC{-}NH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}H \rightleftharpoons NC{-}N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{-}H\right]$$

$$\longrightarrow H{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH{=}CH{-}CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{-}H \tag{11.19}$$

Vielfach verwendet man zyklische Amine in Atemschutzfiltern; so wird die Aktivkohle z. B. mit 2-Aminopyridin, N-Äthylmorpholin und 8-Pikolin imprägniert. Die Sorptionsfähigkeit wird durch Zusätze von Kupfer-, Chrom-, Vanadium- oder Molybdänoxid verbessert.

Die Halogenzyane greifen Metalle an, besonders stark Kupfer, Aluminium und Zink. Durch dabei umgebildete Schutzschichten kommt die Korrosion zum Stillstand.

Mit Verbindungen wie $TiCl_4$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, $SbCl_3$ und $FeCl_3$ bilden die Halogenzyane ähnlich der Zyanwasserstoffsäure Komplexverbindungen.

In schon geringen Konzentrationen reizen die Halogenzyane die Augen und die oberen Atemwege. Die Schwellenkonzentration für Chlorzyan beträgt etwa 2,5 mg · m^{-3}. Bei höheren Konzentrationen treten zunehmend, Husten, Verdauungsstörungen, Bindehautentzündungen usw. auf. Die zur Gefechtsunfähigkeit führende Konzentration ICt_{50} beträgt etwa 7000 mg · min · m^{-3}.

Bei einer Expositionszeit von 10 min sollen 400 mg · m^{-3} tödlich sein. Die LCt_{50} wird mit 11000 mg · min · m^{-3} angegeben. Hier tritt die Wirkung innerhalb 1 bis 15 min auf.

Das giftigere *Fluorzyan* ist ein farbloses Gas, das bei −72 °C sublimiert. Als potentieller Kampfstoff fand es in der Literatur noch keine Erwähnung.

11.2. Arsen- und Phosphorwasserstoff

Arsen- und Phosphorwasserstoff sind nicht so giftig wie der Zyanwasserstoff. Ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften lassen eine direkte Anwendung als Kampfstoff nicht zu. Bereits vor dem zweiten Weltkrieg wies man auf eine indirekte Anwendung durch ihre Metallverbindungen hin. Diese Hinweise fußen auf der Verwendung von Metallphosphiden in der Schädlingsbekämpfung.

Arsenwasserstoff, AsH_3, ist ein farbloses, nach Knoblauch riechendes Gas. Es ist 2,7mal schwerer als Luft; in Wasser und Alkalien schlecht löslich; begrenzt löslich in Halogenalkanen, Kohlenwasserstoffen und Benzol. Mit Luft bildet es explosive Gemische (4,5 bis 68% AsH_3).

Es ist ein Blut- und Nervengift. Je nach Konzentration und Einwirkungszeit treten die Vergiftungssymptome nach Latenzzeiten von 2 bis 15 h auf, bei hohen Konzentrationen nach 30 min.

Die Symptome äußern sich in Benommenheit, Kälte- und Angstgefühl, Übelkeit, Schmerzen im Oberbauch, Erbrechen, Kopfschmerzen, Fieber, Gelbsucht. Ein sicheres Kennzeichen der Vergiftung ist die Verfärbung des Harns durch Zerfall der roten Blutkörperchen, anfangs durch Hämoglobin rot, später durch Hämatin dunkelbraun gefärbt. Durch die Hämolyse werden Milz und Leber geschädigt. Die Nierenleistung vermindert sich oder wird durch Verstopfung der Nierenkanäle durch die zersetzten Blutkörperchen unterbrochen. Der Sauerstoffmangel im Blut führt zu zentralen Lähmungen, die nach 2 bis 8 Tagen tödlich verlaufen.

Konzentrationen unter 10 mg · m^{-3} sind selbst bei mehrstündiger Exposition ungefährlich. Gefährlich werden Arsenwasserstoffkonzentrationen über 100 mg · m^{-3}, die nach 5 bis 10 min zu starken Vergiftungen, nach 1 h Einwirkungszeit zum Tode führen. Tödlich sind 600 mg · m^{-3} nach 15 min, 1300 mg · m^{-3} nach 5 min und 2000 bis 5000 mg · m^{-3} nach wenigen Atemzügen.

Tabelle 11.5

		AsH_3	PH_3
F	°C	−116,3	−133,8
Kp_{760}	°C	− 55	− 87,8
Dampfdichte		2,69	1,17

Die Latenzzeit ist vom Grad der Vergiftung abhängig. Beträgt sie weniger als 3 h, so sind schwere, bei 6 Stunden sind mittelschwere bzw. leichte Vergiftungen zu erwarten.
Zur Freisetzung von Arsenwasserstoff eignen sich Alkali- und Erdalkaliarsenide. Sie werden schon durch Luftfeuchte zersetzt nach

$$2AsAl + 3H_2O \rightarrow 2AsH_3 + Al_2O_3 \qquad (11.20)$$

Darauf beruht ihre mögliche militärische Verwendung. Man erhält sie durch Zusammenschmelzen der Ausgangsstoffe. Alkalihydroxide zersetzen Arsenide und Arsenwasserstoff.
Phosphorwasserstoff (Phosphin), PH_3, ist ein farbloses, nach Karbid riechendes Gas. Bei der Darstellung von Phosphin fällt gleichzeitig das Diphosphin, P_2H_2, als eine farblose, selbstentzündbare Flüssigkeit an.
Die Vergiftungssymptome einer Phosphorwasserstoffvergiftung stimmen etwa mit denen der Arsenwasserstoffvergiftung überein. Hervorstechend sind Kopf- und Brustschmerzen, Atemnot, Schwäche, Schwindelgefühl und Erbrechen. In schweren Fällen kommt es zu Bewußtlosigkeit und Pupillenerweiterung. Der Tod tritt nach einigen Tagen durch Lungenödem und Lähmung der Herzmuskulatur ein. Hämolyse tritt nicht ein.
Nichttödliche Vergiftungsfälle führen zu Leber- und Lungenschädigungen.
Eine Phosphorwasserstoffkonzentration von 200 $mg \cdot m^{-3}$ kann eine Stunde ohne Folgen ertragen werden. Tödlich sollen Konzentrationen um 3000 $mg \cdot m^{-3}$ sein.
Militärisch interessieren die Phosphide. Magnesium-, Kalzium-, Aluminium- und Zinkphosphid geben durch Hydrolyse Phosphorwasserstoff ab.

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 2PH_3 + 3Ca(OH)_2 \qquad (11.21)$$

Die Alkalimetallphosphide sind zu unbeständig.
Zur Schädlingsbekämpfung benutzt man die Metallphosphide in Gestalt von Formkörpern. Dabei sind die Phosphide in Hartparaffin, Hartwachs und ähnlichem eingebettet und mit einer Treibsubstanz, z. B. Ammoniumkarbamat (NH_4CN), vermischt. Ähnlich ist auch die militärische Anwendung denkbar.

Die Phosphide lassen sich durch Reaktion des Phosphors mit den Metallen oder ihren Salzen herstellen.

11.3. Kohlenmonoxid

Als chemischer Kampfstoff kam das Kohlenmonoxid bisher direkt noch nicht zum Einsatz, obwohl es gewisse Eigenschaften aufweist, die dafür sprechen. Indirekt entstehen bei der Anwendung von Brandgelen, z. B. von Napalm, bei deren Verbrennung beträchtliche Mengen von Kohlenmonoxid, die zu zusätzlichen akuten Vergiftungen der Geschädigten führen.

Kohlenmonoxid hat eine relativ hohe Toxizität und dringt reizlos in den Organismus. Es ist chemisch stabil und erfordert einen speziellen Atemschutz, da es die üblichen Adsorbentien nicht zurückhalten. Das Kohlenmonoxid nimmt in der chemischen Industrie eine Schlüsselstellung ein und ist ein Ausgangsprodukt für eine Vielzahl von Synthesen.

Die Verbindung hat für einen chemischen Kampfstoff ungünstige chemisch-physikalische Eigenschaften. Als Gas ist es spezifisch leichter als Luft. Kohlenmonoxid läßt sich schlecht lagern. Für industrielle und technische Zwecke wird es unter Druck in Stahlflaschen gelagert. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt es sich nicht verflüssigen.

In Frankreich wurde das Kohlenmonoxid in der Zeit zwischen beiden Weltkriegen als möglicher chemischer Kampfstoff geprüft. Gegenstand dieser Untersuchungen waren unter anderem auch kohlenmonoxidabspaltende Verbindungen, besonders die Metallkarbonyle und Kohlenmonoxidlösungen. Für sehr wirksam hielt man eine Mischung aus Eisenpentakarbonyl mit Blausäure, deren Dämpfe durch die damals üblichen Atemschutzfilter nicht zurückgehalten wurden.

Im zweiten Weltkrieg verfügte die faschistische deutsche Wehrmacht über Artilleriemunition, die mit einem Phosgen-Eisenkarbonyl-Gemisch gefüllt war. Die Dämpfe dieses Gemischs durchschlugen schon in geringen Konzentrationen die eigenen deutschen Atemschutzfilter, auch solche mit einer Kohlenmonoxidfiltermasse. Spezielle handelsübliche Kohlenmonoxidfilter, wie sie in der Industrie Verwendung finden, hielten nur eine ganz kurze Zeit.

Mischungen, in denen niedrigmolekulare, schwer adsorbierbare Verbindungen enthalten sind, vermindern die Sorptionskapazität der Filtermaterialien gegenüber anderen giftigen Dämpfen und Gasen. Das ist einer der Gründe, weshalb man sich lange Zeit mit der Verwendung von Kohlenmonoxid als Kampfstoff beschäftigt hat.

Vergiftungen durch Kohlenmonoxid treten im Gefecht häufig durch die kohlenoxidhaltigen Schuß- und Sprenggase, bei Bränden und durch Auspuffgase von Verbrennungsmotoren auf. Die deutschen Faschisten benutzten die Motorabgase zur Massenvernichtung von Menschen; hierzu wurden eigens auf Kraftwagen aufmontierte Spezialgaskammern benutzt.

Das *Kohlenmonoxid*, CO, ist ein farb- und geruchloses Gas. Es ist in Wasser wenig (23,2 cm^3/l), in organischen Lösungsmitteln besser löslich. Besonders gut löslich ist es in verflüssigten Gasen wie Ammoniak und Aminen. Vor dem zweiten Weltkrieg sah man in solchen Lösungen die mögliche Anwendung als Kampfstoff.

Tabelle 11.6 Physikalische Angaben über Kohlenmonoxid

F	°C	−205,1
Kp_{760}	°C	−291,6
Dampfdichte		0,967
Gasdichte bei 0 °C und 760 Torr	$g \cdot l^{-1}$	1,25001
kritischer Druck	atm	34,5
kritische Temperatur	°C	−140,2

Nach seinen kritischen Daten läßt sich Kohlenmonoxid bei gewöhnlicher Temperatur durch noch so hohen Druck nicht verflüssigen. Nach Abkühlung unter die Siedetemperatur bei atmosphärischem Druck verwandelt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit.

Luft-Kohlenmonoxid-Gemische sind explosiv, bei Zimmertemperaturen im Bereich von 16,2 bis 73,4% CO.

Das Kohlenmonoxid diffundiert leicht durch poröse Materialien wie durch Mauern, Erde und ähnliches. In der Literatur sind viele Vergiftungsfälle beschrieben, die durch Diffusion des Gases von manchmal sehr entfernten Entstehungsorten (Rohrbrüche, Undichtigkeiten usw.) entstanden sind. Kohlenmonoxid ist ein Bestandteil des Stadtgases. Kohlenmonoxid hat eine 300mal größere Affinität zum Hämoglobin (Hb) als Sauerstoff. Die Bindung zwischen dem Hämoglobin und dem Kohlenoxid ist feste als etwa die Sauerstoffbindung. Es kommt zur Bildung des beständigen CO—Hb, wodurch die normale Funktion des Hb, die reversible Sauerstoffbindung, beeinträchtigt und unterbunden wird.

Kohlenoxid inaktiviert einige Enzyme, die den Porphinring und Eisen (Hämine) enthalten. Diese und alle weiteren Momente führen zur Sauerstoffverarmung des Blutes und der Zellen, besonders im Gehirn.

Die Vergiftung durch Kohlenmonoxid ist nur durch Inhalation möglich. Die Vergiftungssymptome entsprechen denen eines akuten Sauerstoffmangels: Schwindelgefühl, Schwäche in den unteren Extremitäten, Übelkeit, Erbrechen, Augenflimmern, Verschlechterung des Gehörs, Koordinationsstörungen, Verlust des Bewußtseins, Krämpfe, Tod durch Atemstillstand.

Der Grad einer Kohlenmonoxidvergiftung steht in Beziehung zum Kohlenoxid-Hämoglobin-Gehalt im Blut. Bild 11.2 zeigt die Abhängigkeit des Hb-CO-Gehalts von der Kohlenoxidkonzentration in der Luft in bezug auf verschiedene Expositionszeiten. Diese von den DRAEGER-Werken aus Literaturangaben bearbeitete und 1959 herausgegebene graphische Darstellung berücksichtigt die toxische Wirkung in Abhängigkeit von der physischen Belastung, wobei für «in Ruhe» ein AMV von 5 l · min^{-1}, «bei Arbeit» ein AMV von 20 l · min^{-1} und «bei schwerer Arbeit» ein AMV von etwa 30 l · min^{-1} angenommen wurde. Die Übergangsbereiche von einem charakteristischen Vergiftungsbild zum anderen sind schraffiert. Die CO-Kurven streben je nach Konzentration maximalen Blutsättigungswerten zu.

Ein Hb-CO-Gehalt über 60% gilt mit Sicherheit als tödlich. Nach Einwirkungszeiten von 5 bis 10 min sind 0,5 Vol.-% CO (5 mg · l^{-1}) tödlich (Hb-CO 70%). Nach 1 h sind 0,2% (2,3 mg · l^{-1}) gefährlich. Bei physischer Belastung ist ein Aufenthalt bei 0,02% (0,2 mg · l^{-1}) höchstens für 1 h möglich.

Da allgemein die Darstellung, die chemischen Eigenschaften und die Verwendung von Kohlenmonoxid bekannt sind, finden sie keine weitere Erwähnung. Es sei hier auf die ausgezeichnete Monographie von SCHMIDT verwiesen.

Aus der Einatmungsluft wird Kohlenmonoxid in Atemschutzfiltern durch das 1922 in den USA eingeführte «Hopkalit», einen oxidischen Mischkatalysator, der aus 60%

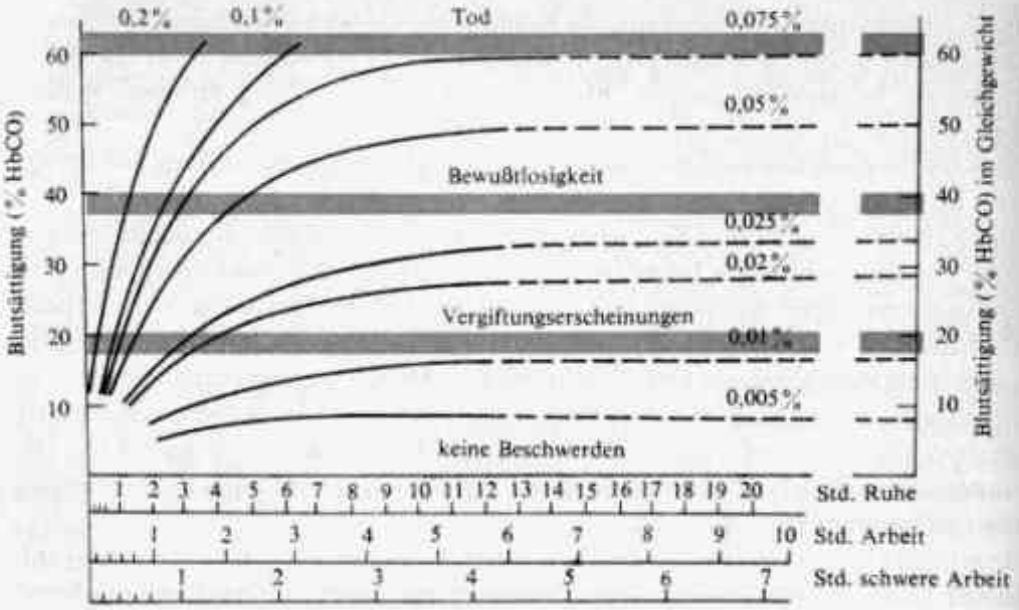


Bild 11.2 Der HbCO-Gehalt im Blut in Abhängigkeit von der Kohlenmonoxidkonzentration in der Luft und der Einwirkungszeit sowie die toxische Wirkung

Mangan(IV)-oxid und 40% Kupfer(II)-oxid besteht, entfernt. Die Wirkung des Katalysators ist folgende:

- adsorptive Anreicherung des Kohlenoxids an der porösen Katalysatoroberfläche, wodurch der Katalysator reduziert wird:

$$CO + MnO_2 \rightarrow CO_2 + MnO \tag{11.22}$$

- Regeneration des Katalysators durch Autoxydation mit der umgebenen Luft.

$$2MnO + O_2 \rightarrow 2MnO_2 \tag{11.23}$$

Hopkalit eignet sich auch für analytische Bestimmungen von Kohlenmonoxid.

Die Metallverbindungen des Kohlenmonoxids sind die sogenannten Karbonyle, von denen das *Eisenpentakarbonyl*, $Fe(CO)_5$, und das *Nickeltetrakarbonyl*, $Ni(CO)_4$, leicht

Tabelle 11.7

		$Fe(CO)_5$	$Ni(CO)_4$
F	°C	−20 (−21,2)	−25
Kp_{760}	°C	102,7	42,8
ϱ bei t	$g \cdot cm^{-3}$	$1{,}466^{18}$	$1{,}31^{20}$

zersetzlich sind und Kohlenmonoxid abspalten. Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Sie sind sehr flüchtig und ihre Dämpfe sind 5- bis 6mal schwerer als Luft.
Eisenpentakarbonyl zerfällt in Kohlenmonoxid und Eisen (Eisenoxid) bzw. unter Bildung der Karbonyle $Fe(CO)_9$ und $Fe(CO)_4$ oberhalb 200 °C, bei normalen Temperaturen durch Lichteinwirkung oder durch Kontakt mit Aktivkohle (!).
Es sind Inhalationsgifte. Auf Grund ihrer Lipoidlöslichkeit durchdringen sie auch die Haut. Das Vergiftungsbild und der Mechanismus der Vergiftungen entsprechen nicht ganz einer Kohlenoxidvergiftung.

11.4. Gefechtsanwendung allgemeingiftiger Kampfstoffe

Von den allgemeingiftigen Kampfstoffen kommt der Blausäure die größte Bedeutung zu, obwohl sie und die anderen Verbindungen gegenwärtig nur als potentielle Kampfstoffe zu betrachten sind. Mit entsprechenden Anwendungsmitteln lassen sich in ganz kurzer Zeit Blausäurekonzentrationen von mehreren Gramm je Kubikmeter herstellen. Derartige Konzentrationen sind unbedingt tödlich und führen zu einer enormen Belastung der Atemschutzfilter (!).
Für bestimmte taktische Ziele kann die hohe Flüchtigkeit erwünscht sein, besonders bei Angriffsoperationen.
Die Anwendungsmittel für Blausäure und Chlorzyan beschränken sich auf großkalibrige Bomben, reaktive Geschosse und Flugzeugabsprühgeräte. Die USA-Streitkräfte verfügten während des zweiten Weltkriegs und nach dem zweiten Weltkrieg unter anderem über 500-lb- und 1000-lb-Bomben (M78 bzw. M79), die 80 kg bzw. 160 kg Chlorzyan enthielten. Die 1000-lb-Bombe konnte 88 kg Blausäure enthalten. Die Blausäure und das Chlorzyan können allein oder im Gemisch mit geeigneten, die Wirkungsdauer verbessernden Komponenten, die zugleich zur Inaktivierung der Atemschutzfiltermassen beitragen, zur Anwendung gelangen.
Nachteilig ist die Reizwirkung des Chlorzyans. Durch diese toxische Eigenschaft wird der Angegriffene gewarnt, und das widerspricht den Prinzipien der Anwendung tödlich wirkender Kampfstoffe, die ja ohne vorherige Schutzreflexe «überraschend» wirken sollen. Deshalb ist mit der Anwendung größerer Mengen Chlorzyan nicht zu rechnen.
Das Kohlenmonoxid besitzt in dieser Hinsicht bessere Eigenschaften (geruch-, geschmacklos, heimtückische Wirkung, sehr giftig). Seine Anwendung ist trotz der ungünstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht unwahrscheinlich. Sie kann aber nur indirekt durch Kohlenoxid abgebende Massen oder durch Lösungen in geeigneten Anwendungsmitteln erfolgen.
Kohlenmonoxidvergiftungen sind im Gefecht eine häufige Ursache der Gefechtsunfähigkeit und treten infolge Einwirkung der kohlenoxidhaltigen Spreng- und Pulvergase als sogenannte Pulverkrankheit auf. Pulvergase enthalten bis zu 40 Vol.-% Kohlenmonoxid. Die Gefahr einer CO-Anreicherung besteht besonders in geschlossenen

Räumen. Mit bestimmten Sprengstoffkombinationen kann man den Kohlenoxidgehalt in der Sprenggasbilanz erhöhen, so durch einen Explosivstoff aus Tetranitromethan und Bleitetraäthyl. Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis erwartet man mit diesem eine vollständige Umsetzung des Gesamtkohlenstoffgehalts in Kohlenmonoxid.

Die gasförmigen Wasserstoffverbindungen des Arsens und Phosphors eignen sich kaum als Kampfstoffe. Ihre militärische Anwendung ist nur indirekt, besonders aus ihren zersetzlichen Metallverbindungen, möglich. Arsenwasserstoff in großkalibrigen Bomben anzuwenden wird für möglich gehalten.

Die USA-Streitkräfte benutzten für die Blausäure das Symbol AC und für Chlorzyan CK. Die damit gefüllte Munition war mit einem grünen Ring und mit grüner Schrift sowie dem Wort «Gas» gekennzeichnet.

11.5. Schutz gegen allgemeingiftige Kampfstoffe und Entgiftung

Die allgemeingiftigen Kampfstoffe sind Verbindungen mit geringen Molekulargewichten. Aktivkohle adsorbiert ihre Dämpfe nicht oder nur wenig. Das trifft besonders auf Kohlenmonoxid und Blausäure zu, genügt aber auch nicht beim Arsen- und Phosphorwasserstoff. Die Chemosorption in herkömmlichen Atemschutzfiltern ist begrenzt und schließt Kohlenmonoxid nicht ein.

Einzelne Typen Atemschutzfilter können verschiedene Giftstoffe in der Einatmungsluft entfernen. Die Filtermassen sind so imprägniert, daß z. B. ein Filtertyp vor HCN, PH_3, AsH_3, H_2S und anderen schützen kann. Kohlenmonoxid verlangt einen eigenen Filtertyp.

Eine Filtermasse, die eine größere Zahl von Giftstoffen aufnehmen kann, wird sehr schnell von diesem oder jenem Stoff in seiner Leistung negativ beeinflußt. Bereits adsorbierte Verbindungen können die Adsorption einer weiteren verhindern oder quantitativ vermindern. Der Atemschutzfilter MO-4 und die in den Armeen vorhandenen Spezial- und Sonderfilter besitzen eine gute Filterleistung auch gegenüber Gemischen bzw. bei Adsorption mehrerer verschiedenartiger Giftstoffe. Da flüssige Blausäure die Haut resorbiert, ist beim Umgang mit dieser – etwa beim Entlaborieren von Munition, Entnahme von Proben usw. – die Schutzbekleidung unbedingt notwendig. Im Gefecht dürften kaum perkutan wirkende Blausäurekonzentrationen zu erwarten sein.

Im Gelände entfällt die Entgiftung der allgemeingiftigen Kampfstoffe wegen ihrer großen Flüchtigkeit. Sie macht sich höchstens in geschlossenen Räumen, in Stellungen usw. bei schweren Gasen wie Arsen- und Phosphorwasserstoff erforderlich. Meist genügt ein gründliches Entlüften. Da poröse Materialien größere Mengen Blausäure adsorbieren, sind Maßnahmen zu treffen, die eine Desorption verhindern oder eine Gefährdung ausschließen. Mit Blausäure vergiftete Räume lassen sich durch Versprühen von Formalin entgiften.

Größere Mengen flüssiger Blausäure saugt man mit Sand, Kieselgur, Sägespänen oder

ähnlichem auf. Das Saugmaterial wird entweder mit Entgiftungsmitteln entgiftet, oder man läßt es im Freien ausgasen. Blausäurereste und zyanhaltige Lösungen sind mit Eisensulfatlösungen bei anschließender Behandlung mit Alkalihydroxidlösungen zu entgiften.

Kontrollfragen

1. Wie unterscheiden sich Blausäure, Chlorzyan und Tabun hinsichtlich ihrer Giftigkeit, und worauf läßt sich das zurückführen?
2. Worauf beruht die toxische Wirkung der Blausäure?
3. Welche Möglichkeiten der industriellen Herstellung von Blausäure sind Ihnen bekannt?
4. Vergleichen Sie die physikalischen Eigenschaften der Blausäure mit denen des Phosgens!
5. Mit welchen Mitteln wird die Blausäure stabilisiert?
6. Wie reagiert die Blausäure mit Wasser?
7. Weshalb läßt sich zyanhaltiges Wasser mit Eisensulfat und anschließender Behandlung mit Natronlauge entgiften?
8. Wie könnten Arsen- und Phosphorwasserstoff angewandt werden?
9. Beschreiben Sie die toxische Wirkung der Blausäure!
10. Wie ist das Vergiftungsbild einer Kohlenmonoxidvergiftung?
11. Worauf beruht die Verwendung von «Hopkalit» in Atemschutzfiltern?
12. Begründen Sie die Bedeutung der Blausäure als potentieller Kampfstoff!

Literaturhinweise

Kwassenko, O.F.: Zentrale und periphere Wirkung des Natriumzyanids; in: Farmakol. i. Toksikol. *25* (1962), S. 746.

Paulet, G.: L'intoxication cyanhydrique et son traitement, Paris 1960.

Schmidt, J.: Das Kohlenmonoxid, Leipzig 1950.

12. Nervenschädigende phosphororganische Kampfstoffe

12.1.	Chemische Konstitution und Wirkung	379
12.1.1.	Chemische Konstitution toxischer phosphororganischer Verbindungen	379
12.1.2.	Wirkungsmechanismus phosphororganischer Verbindungen	383
12.1.3.	Wirkung	390
12.2.	Alkylfluorphosphonate	392
12.2.1.	Struktur-Wirkungsbeziehungen	392
12.2.2.	Allgemeine Eigenschaften	394
12.2.3.	O-Isopropyl-methylfluorphosphonat	398
12.2.3.1.	Physikalische Eigenschaften	398
12.2.3.2.	Chemische Eigenschaften	400
12.2.3.3.	Herstellung	417
12.2.3.4.	Toxische Eigenschaften	421
12.2.4.	0-(3,3-Dimethyl-sek.butyl)-methylfluorphosphonat	423
12.2.4.1.	Physikalische Eigenschaften	423
12.2.4.2.	Chemische Eigenschaften	423
12.2.4.3.	Herstellung	425
12.2.4.4.	Toxische Eigenschaften	425
12.2.5.	O-(N,N-Dialkylaminoalkyl)-methylfluorphosphonat	426
12.2.5.1.	Physikalische und chemische Eigenschaften	427
12.2.5.2.	Herstellung	429
12.2.5.3.	Toxische Eigenschaften	430
12.2.6.	Weitere Alkylfluorphosphonate	430
12.3.	O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoalkyl)-alkylthiolphosphonate	432
12.3.1.	Struktur-Wirkungsbeziehungen	433
12.3.2.	Allgemeine Eigenschaften	436
12.3.3.	O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoäthyl)-alkylthiolphosphonate	438
12.3.3.1.	Physikalische Eigenschaften	438
12.3.3.2.	Chemische Eigenschaften	440
12.3.3.3.	Herstellung	443
12.3.3.4.	Toxische Eigenschaften	444
12.4.	Potentielle phosphororganische Kampfstoffe	445

12.4.1. Amiton und verwandte Verbindungen 446
12.4.2. Isosystox und verwandte Verbindungen 448
12.4.3. Thimet und verwandte Verbindungen 455
12.4.4. Paraoxon, Armin und verwandte Verbindungen 456
12.4.5. DFP und verwandte Verbindungen 459
12.4.6. Alkylaminoazylphosphate 462
12.4.6.1. Dimefox und verwandte Verbindungen 464
12.4.6.2. Tabun und verwandte Verbindungen 464
12.5. Gefechtsanwendung phosphororganischer Kampfstoffe 468
12.6. Schutz gegen phosphororganische Kampfstoffe und Entgiftung 472
12.6.1. Schutz 472
12.6.2. Entgiftung 473
Kontrollfragen 474
Literaturhinweise 476

12. Nervenschädigende phosphororganische Kampfstoffe

Die nervenschädigenden phosphororganischen Kampfstoffe wurden im zweiten Weltkrieg in die chemische Bewaffnung imperialistischer Armeen aufgenommen. Vor allem war es das faschistische Deutschland, das schon vor Beginn des Krieges im Rahmen seiner militärchemischen Forschung zu militärisch brauchbaren Ergebnissen bei der Bearbeitung des Gebiets phosphororganischer Verbindungen kam. Als erster Kampfstoff wurde großtechnisch das Tabun, der Dimethylamino-zyanphosphorsäureäthylester produziert, gelagert und in größeren Mengen in Munition abgefüllt. Gegen Ende des Krieges führte die Entwicklung zur Produktionsreife des giftigeren Sarins, eines Alkylfluorphosphonsäureesters, das in seiner Toxizität durch das noch während des Krieges dargestellte und näher untersuchte Soman, ebenfalls ein Alkylfluorphosphonsäureester, überboten wurde.

Die zu Beginn des Krieges in Großbritannien und in den USA auf diesem Gebiet aufgenommenen Arbeiten führten zur großtechnischen Produktion von DFP, einem Fluorphosphorsäuredialkylester, der weniger giftig als Sarin oder Tabun ist.

Die Darstellung phosphororganischer Verbindungen läßt sich bis auf das vorherige Jahrhundert zurückverfolgen. In den Laboratorien von WURTZ wurde das Tetraäthylpyrophosphat hergestellt; seine Giftigkeit erkannte man allerdings erst vor vierzig Jahren. Um die Jahrhundertwende stellte MICHAELIS Verbindungen her, die strukturell dem Tabun ähnelten. Erst 1932 berichteten LANGE und VON KRUEGER über toxische Eigenschaften von Fluorphosphorsäurealkylester. Drei Jahre danach begannen in Deutschland unter Leitung des IG-Farben-Chemikers SCHRADER die systematischen Forschungsarbeiten, bei denen mehrere tausend Substanzen hergestellt und pharmakologisch-toxikologisch untersucht wurden. Inzwischen wurden mehr als 10000 phosphororganische Verbindungen in der Welt synthetisiert, die biologisch aktiv sind und von denen ein großer Teil im Pflanzenschutz und zur Schädlingsbekämpfung Anwendung findet. Nachdem die Ergebnisse der Arbeiten über phosphororganische Verbindungen nach dem zweiten Weltkrieg bekannt wurden, entwickelte sich dieses Gebiet zu einem speziellen Zweig der Chemie.

Die pharmakologisch-toxischen Eigenschaften dieser Verbindungen fanden nicht nur das Interesse der Militärtoxikologen, sondern auch das der Biochemiker, der Mediziner und der Pharmazeuten. Mit Hilfe der phosphororganischen Verbindungen gelang es, neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Reizübertragungen im Nervensystem zu sammeln und bestimmte Zusammenhänge über die Wirkung einiger Biokatalysatoren aufzuklären. Schließlich führte das noch zu giftigeren Verbindungen, die in ihrem molekularen Aufbau natürlichen Stoffwechselprodukten ähneln. Unter Mißbrauch dieser Erkenntnisse entwickelten mehrere imperialistische Staaten in den fünfziger Jahren aus diesen Verbindungsgruppen hochgiftige Kampfstoffe, die allgemein als V-Stoffe bezeichnet werden. Hierbei handelt es sich um Thiol-

cholinester der Phosphor- und Phosphonsäure. Unter ihnen befinden sich die gegenwärtig giftigsten bekanntgewordenen phosphororganischen Verbindungen. In ihrer Toxizität werden sie nur durch die natürlichen Giftstoffe, besonders durch verschiedene Toxine, übertroffen. Das Gebiet der Organophosphorverbindungen gilt heute als noch nicht abgeschlossen. Die große Zahl der biologisch aktiven Substanzen dieser Gruppe findet das Interesse von Wissenschaftlern aus vielen Wissensgebieten. Die breite Verwendung derartiger Verbindungen in zivilen Bereichen, zum Teil handelt es sich dabei um hochgiftige Verbindungen, die in ihrer Toxizität mit Sarin, Soman oder dem Kampfstoff VX vergleichbar sind, erschwert eine Abgrenzung zwischen chemischen Kampfstoffen, potentiellen Kampfstoffen und nur kommerziell verwendeten Verbindungen. Die Zahl der potentiellen chemischen Kampfstoffe ist in keiner Gruppe organischer Verbindungen so groß wie bei den phosphororganischen. Die Herstellung phosphororganischer Kampfstoffe bedarf keiner besonderen technischen Anlagen. Sie lassen sich in solchen herstellen, die zur Produktion analoger phosphororganischer Insektizide dienen.

Die phosphororganischen Kampfstoffe gehören zur strukturmäßigen chemischen Bewaffnung imperialistischer Armeen. Hierbei handelt es sich um Kampfstoffe vom Typ Sarin und vom Typ VX. Die USA-Streitkräfte verfügen über eine große Zahl verschiedener Anwendungsmittel zum Einsatz von Sarin und VX. Diese beiden Kampfstoffe machen den Hauptanteil ihrer strategischen chemischen Reserve aus. In den chemischen Munitionslagern der amerikanischen Armee, die sich im eigenen Land und auch in Ländern befinden, in denen amerikanische Truppen stationiert sind, lagern Zehntausende Tonnen VX und eine noch größere Menge Sarin.

Nervenschädigende phosphororganische Kampfstoffe sind tödlich wirkende und im allgemeinen auch langwirkende chemische Kampfstoffe.

Neben den Toxinkampfstoffen haben die nervenschädigenden phosphororganischen Kampfstoffe als Gefechtskampfstoffe die größte Bedeutung. Sie und viele andere phosphororganische Verbindungen eignen sich außerdem zur Vergiftung von Pflanzen auf landwirtschaftlichen Kulturen, die für den menschlichen oder tierischen Genuß bestimmt sind. Sie sind zugleich Sabotagegifte.

Die gegenwärtig bekannten strukturmäßigen phosphororganischen Kampfstoffe imperialistischer Armeen und auch die als potentielle Kampfstoffe in Frage kommenden Phosphororganyle sind chemisch gesehen Alkylphosphonsäureester; weniger handelt es sich um Phosphorsäureester. Die chemischen Konstitutionen dieser Verbindungen sind durchaus sehr verschieden, deshalb unterscheiden sich die einzelnen phosphororganischen Kampfstofftypen in ihren physikalisch-chemischen, chemischen und toxischen Eigenschaften voneinander. Unter ihnen gibt es flüchtige Kampfstoffe, z. B. das Sarin und sehr seßhafte Kampfstoffe wie das VX. Dieses kann nur als Flüssigkeit bzw. als Spray oder Aerosol zur Anwendung kommen.

Hypothetisch sind noch giftigere Phosphororganyle zu erwarten, als gegenwärtig in der offenen Literatur bekannt geworden sind. Bereits geringe Strukturveränderungen beeinflussen unter Umständen sehr stark die Toxizität der Phosphororganyle. In den letzten 15 Jahren ist

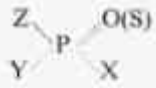
eine ganze Anzahl Phosphororganyle bekannt geworden, die giftiger als Soman und in ihrer Toxizität mit VX vergleichbar sind.
Dem Studierenden und Interessierten muß an dieser Stelle besonders empfohlen werden, die Entwicklungen auf dem Gebiet der phosphororganischen Verbindungen weiter zu verfolgen. Das Tabun, den ersten Kampfstoff dieser Gruppe, kann man heute zu den «klassischen Kampfstoffen» zählen. Im Schutz vor Kampfstoffen ist den V-Kampfstoffen gegenwärtig mit die größte Beachtung zu schenken.

12.1. Chemische Konstitution und Wirkung

12.1.1. Chemische Konstitution toxischer phosphororganischer Verbindungen

Die biologisch aktiven phosphororganischen Verbindungen haben einen gemeinsamen Wirkungsmechanismus. Er beruht auf der Hemmung von Hydrolasen, besonders der Azetylcholinesterase (AChE). Die Inaktivierung der AChE führt im cholinergischen Nervensystem zu einer Anhäufung der Reizüberträgersubstanz Azetylcholin (ACh). Es kommt zu einer endogenen Azetylcholin-Vergiftung.

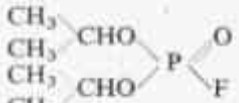
Phosphororganische Verbindungen sind nach SCHRADER (1937) dann biologisch aktiv, d.h., sie wirken als ChE-Inhibitoren, wenn sie sich auf die Grundformel



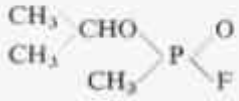
(12.1)

zurückführen lassen, in der
- Y, Z = Alkoxy, Aroxy-, Alkyl-, Aryl- oder Alkylaminogruppen sind und
- X = eine Gruppe ist, die als H—X-Verbindung azide Eigenschaften hat.

Dreibindige organische Phosphorverbindungen sind biologisch inaktiv.
Prinzipiell zeigt sich, daß die Voraussetzungen für die biologische Wirksamkeit gegeben sind, wenn das Phosphororganyl eine Bindung zwischen dem P-Atom und einer aziden Gruppe hat. Es sind gemischte Säureanhydride aus substituierten Phosphor- und Phosphonsäuren mit anorganischen oder organischen aziden Komponenten, z. B. Fluorphosphorsäurediisoprozylester (DFP, 12.2) oder der Methylfluorphosphonsäureisopropyester (Sarin, 12.3), der sich zusammensetzt

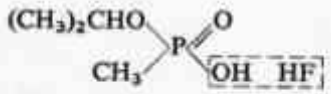


(12.2)



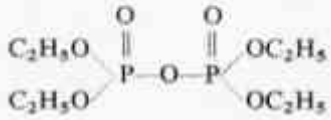
(12.3)

aus dem Monoester der Methylphosphonsäure (a) und Fluorwasserstoff (b).



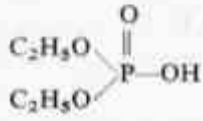
(a) (b) (12.4)

Die aziden Komponenten können auch Phosphorylderivate sein. Der Pyrophosphorsäuretetraäthylester



(12.5)

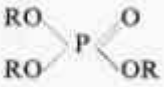
ist ein Kondensationsprodukt aus 2 Mol des Diäthylester der Phosphorsäure.



(12.6)

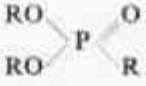
Die in diesem Zusammenhang interessierenden phosphororganischen Verbindungen sind

- Phosphorsäurealkylester (Phosphate)
  - Verbindungen, in denen die fünf Valenzen des P-Atoms mit Sauerstoff verbunden sind,



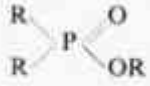
(12.7)

  - also Phosphorsäuretrialkylester oder Trialkylphosphate bzw. auch Trialkylphosphorsäureester;
- Phosphonsäurealkylester (Phosphonate)
  - Verbindungen, in denen eine direkte P—C-Bindung enthalten ist,



(12.8)

  - also Alkylphosphonsäuredialkylester oder 0,0-Dialkyl-alkylphosphonate bzw. auch 0,0-Dialkyl-alkylphosphonsäureester und
- Phosphinsäurealkylester (Phosphinate)
  - Verbindungen, in denen zwei direkte P—C-Bindungen enthalten sind,

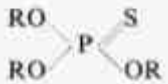


(12.9)

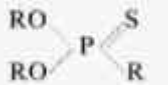
  - also Dialkylphosphinsäurealkylester oder O-Alkyl-dialkylphosphinat.

Verbindungen mit drei P—C-Bindungen, die Phosphinoxide, $(R)_3P{=}O$, sind biologisch inaktiv.

Tritt an Stelle des Phosphorylsauerstoffatoms Schwefel, so sind diese Verbindungen als Thionosäurederivate zu betrachten. Das sind dann die Thionophosphate (12.10), -phosphonate (12.11) und -phosphinate (12.12).



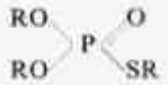
(12.10)



(12.11)

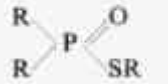
(12.12)

Verbindungen mit Alkthiogruppen (−SR) können als Abkömmlinge der Thiolsäure aufgefaßt werden. Es handelt sich dann um die Thiolphosphate[1]) (12.13), -phosphonate[1]) (12.14) und -phosphinate[1]) (12.15).



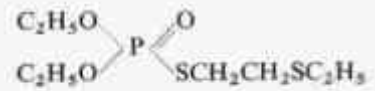
(12.13)

(12.14)

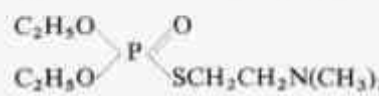


(12.15)

Unter den Thiolphosphaten und -phosphonaten findet man eine große Anzahl hochgiftiger Verbindungen, wie z. B. das 0,0-Diäthyl-S-(2-äthylthioäthyl)-thiolphosphat (12.16), ein Systoxderivat, oder das 0,0-Diäthyl-S-(2,N,N-dimethylaminoäthyl)-thiolphosphat (12.17), ein Phosphorylthiocholin, das man zu den V-Stoffen zählt.



(12.16)

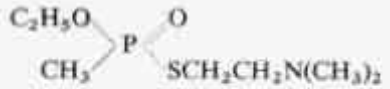


(12.17)

Im allgemeinen sind Phosphonsäureester giftiger als die Phosphorsäureester, so daß in (12.17) der Austausch einer Alkoxygruppe durch ein Alkyl (12.18) im 0-Äthyl-S-

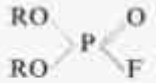
[1]) Oft nur Thio-.

(2,N,N-dimethylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat eine größere Toxizität zur Folge hat, wie auch Sarin (12.3) giftiger ist als DFP (12.2).

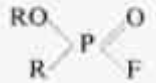


(12.18)

(12.2) und (12.3) gehören als fluorsubstituierte Verbindungen zu den Azylphosphaten bzw. Alkylazylphosphonaten. Die Fluorphosphate (12.19) bzw. die Alkylfluorphos-

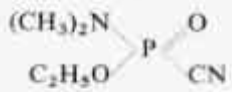


(12.19)

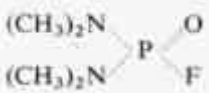


(12.20)

phonate (12.20) sind gegenüber den Verbindungen bedeutend giftiger, bei denen Z in (12.1) andere Halogene, anorganische oder organische Säurereste sind. Wegen ihrer Giftigkeit sind Verbindungen mit einer Azid- oder Zyangruppe als potentielle Kampfstoffe zu betrachten. Bei Vorhandensein einer Zyangruppe trifft das vor allem dann zu, wenn im Molekül eine Dialkylaminogruppe wie etwa beim N,N-Dimethylamino-0-äthylzyanphosphat (Tabun, 12.21) enthalten ist. Auch Bis-Dialkylaminoverbindungen sind sehr giftig und wurden als Kampfstoffe in Erwägung gezogen, z. B. das Bis-(N,N-dimethylamino)-fluorphosphat (Dimefox, 12.22).

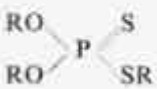


(12.21)



(12.22)

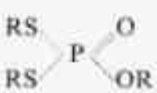
Die biologisch aktiven Dithiophosphate (12.23) und Thionothiolphosphonate (12.24) sind wenig giftig. Sie haben militärisch keine Bedeutung.



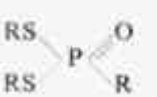
(12.23)

(12.24)

Im Prinzip trifft das auch auf die Dithiolphosphate und -phosphonate (12.25, 12.26) zu.

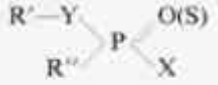


(12.25)



(12.26)

Potentielle phosphororganische Kampfstoffe sind nach OOMS Verbindungen, die sich in Anlehnung an (12.1) auf folgende allgemeine Formel zurückführen lassen:



(12.27)

Y – O oder S

X – F, CN, N_3, $S-(CH_2)_2-SR'''$,
$S-(CH_2)_n-NR'''_2$ oder
$S-(CH_2)_n-\overset{\oplus}{N}R'''_3$ und $S(CH_2)_n\overset{\oplus}{S}R'''_2$

R' – Alkyl oder Zykloalkyl

R'' – Alkyl oder Dialkylaminogruppen

R''' – Alkyl

Die gegenwärtig als Kampfstoffe in der Ausrüstung imperialistischer Armeen befindlichen phosphororganischen Verbindungen sind Alkylfluorphosphonate und Alkylthiolphosphonate. Sie werden in den nachfolgenden Abschnitten vorrangig behandelt.

12.1.2. Wirkungsmechanismus phosphororganischer Verbindungen

Wie angeführt, ist die Vergiftung durch phosphororganische Verbindungen hauptsächlich auf die Hemmung der biokatalytischen Aktivität der Azetylcholinesterase zurückzuführen. Gehemmt werden außerdem noch solche Enzyme wie die Leberesterase, die Lipase der Muttermilch, die Nierenphosphatase, die Amylase und andere.

Die AChE hat im Organismus für viele Stellen Bedeutung bei der Übertragung nervaler Impulse. Eine entscheidende Rolle spielt sie bei neuromuskulären Verbindungen und innerhalb der cholinergischen Synapsen, der Umwertungsstellen, weil sie dort als Katalysator der Hydrolyse des Azetylcholins (ACh) wirkt. Das ACh ist die wichtigste Reizüberträgersubstanz (Transmitter) für die Übermittlung der nervalen Impulse von einer motorischen Endplatte an den neuromuskulären Synapsen auf den in Ruhe befindlichen Nerv. Wirksam ist das ACh im zentralen und autonomen Nervensystem, so tritt es z. B. in den Synapsen zwischen den präganglionären und postganglionären Fasern der sympathischen und parasympathischen Neuronen, in den Endplatten zwischen den somatischen motorischen Fasern und der Skelettmuskulatur und in den sympathischen Fasern, die die Schweißdrüsen versorgen, auf.

Das ACh wird nach Auftreffen eines Nervenimpulses aus einer Speicherform freigesetzt. Durch Bindung an spezifischen Rezeptoren der Endplatte ändert sich das elektrische Potential der aufgeladenen, im Ruhezustand befindlichen, aber erregbaren Zelle; dabei ändert sich die Durchlässigkeit ihrer Membranen für bestimmte Ionen und ermöglicht die Weiterleitung des nervösen Impulses.

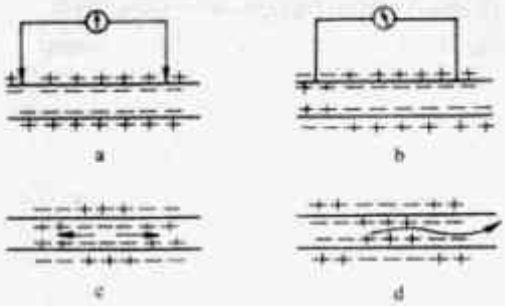


Bild 12.1

Bild 12.1a zeigt eine im Ruhezustand befindliche Zellmembran. Ihre Außenseite ist gegenüber der Innenseite positiv geladen. Die Spannung in der Zelle beträgt etwa 100 mV. Das Potential ändert sich nach dem Auftreffen eines nervalen Impulses, es bildet sich ACh (Bild 12.1b). Durch den Stromfluß entstehen neue Erregungspunkte (Bild 12.1c). Der Strom fließt in beiden Richtungen ab. Die Induktion ist jedoch nur einseitig, da die Erregung nur an einem Ende der Faser erfolgt (Bild 12.1d).

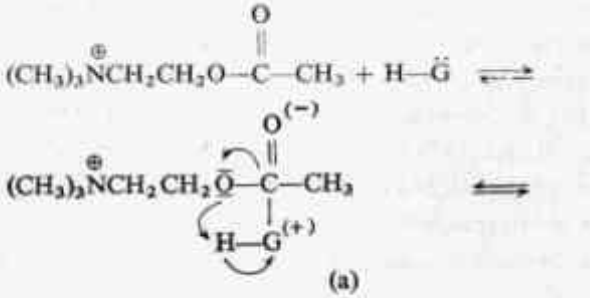
Die Geschwindigkeit der Impulsfortpflanzung im menschlichen Organismus bei Körpertemperatur beträgt etwa 120 ms^{-1}. Die Reizimpulse wechseln in schneller Folge, meist mit Frequenzen um 30 Impulse je Sekunde.

Die Dauer der Übertragungswirkung des Transmitters ACh darf nur sehr kurz sein, etwa 10^{-3} s, da die erregten Zellmembranen schnell regeneriert werden müssen, um neue Impulse aufnehmen zu können.

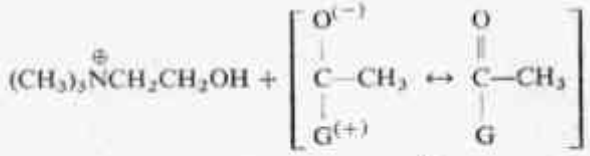
Die Hauptfunktion der AChE besteht darin, diese Übertragungswirkung in den synaptischen Stellen zu begrenzen, das ACh zu inaktivieren und schnell aus dem System zu entfernen. Das erfolgt durch die enzymatische Hydrolyse mittels der AChE, wobei sich Cholin (ChOH) und Essigsäure (HA) bildet

$$\mathrm{ACh + ChE \rightleftharpoons ACh \cdot ChE \overset{+\,HOH}{\rightleftharpoons} ChOH + HA + ChE} \qquad (12.28)$$

Nach Wilson (1950) ist der Mechanismus der Azetylcholinhydrolyse wie folgt

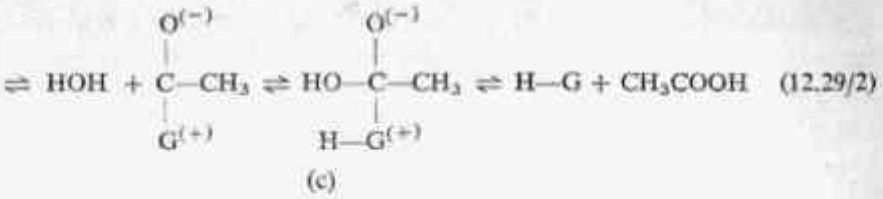


(a)



(b)

(12.29/1)



(c)

H—$\bar{G}$ wird symbolisch für den AChE-Rezeptor verwendet, indem man davon ausgeht, daß die Oberfläche eine elektronenübertragende Eigenschaft besitzt (esteratische Stelle). Bei der Reaktion bildet sich der MICHAELIS-Komplex (a) und die mesomere Form des azetylierten Enzyms (b), die zum analogen Enzym-Säurekomplex weiter reagiert und aus dem die Essigsäure freigesetzt wird.

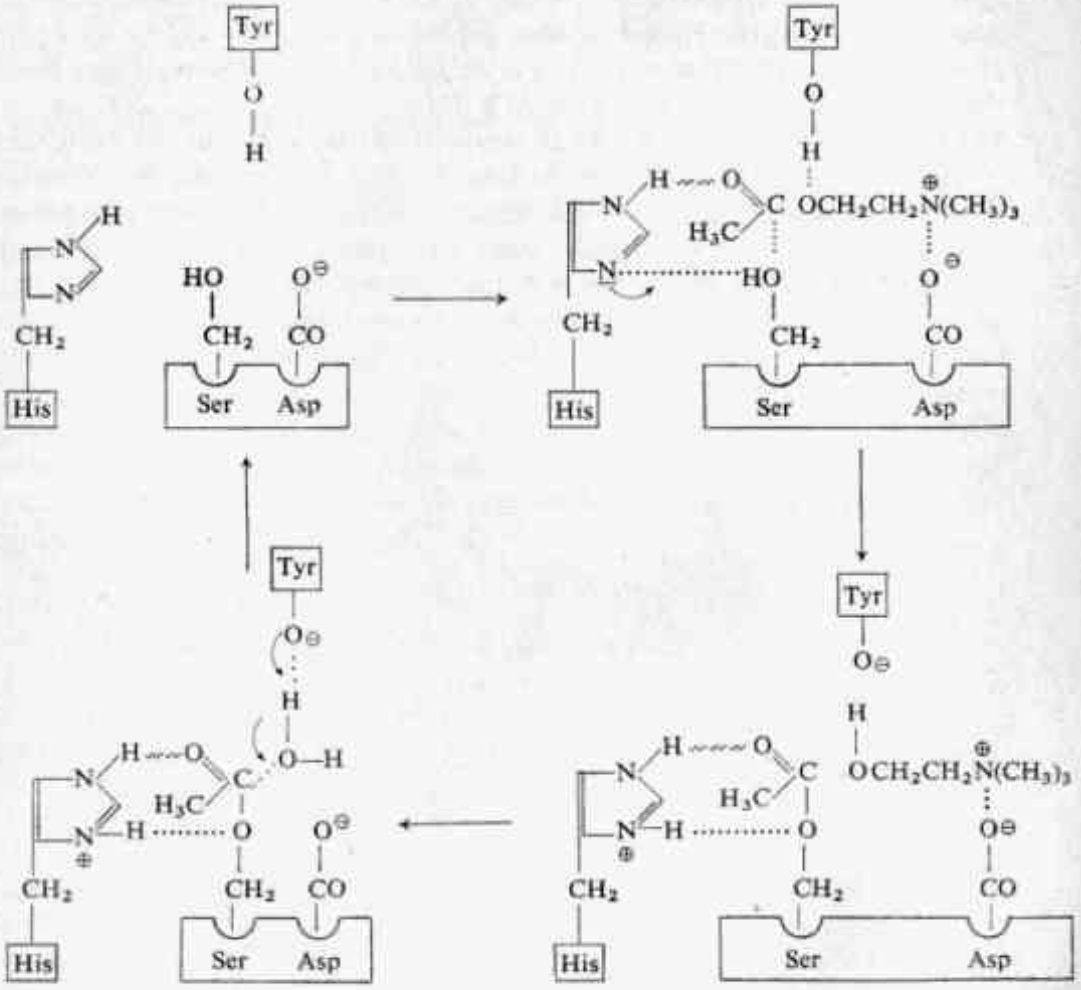


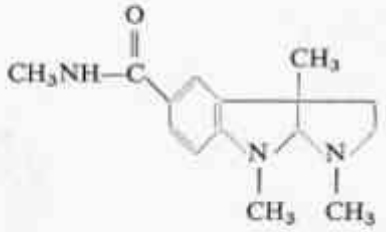
Bild 12.2 Mechanismus der hydrolytischen Azetylcholinspaltung

Für die Azetylcholinspaltung durch die ChE sind verschiedene Zentren am Rezeptor verantwortlich. Die Polypeptidkette des Enzyms enthält zur Azetylcholinbindung ein anionisches Zentrum (oder zwei) und ein etwa $5 \cdot 10^{-8}$ cm davon entfernt liegendes esteratisches Zentrum, das die Spaltung katalysiert.

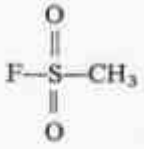
Das esteratische Zentrum enthält die nukleophile Hydroxylgruppe des Serins, die von der Imidazolgruppe des Histidins durch eine Wasserstoffbrückenbindung aktiviert ist. Die anionische Stelle trägt eine negative Ladung. Sie wird durch eine Karboxylgruppe der dem Serin benachbarten Asparaginsäure bedingt sein. Die Karboxylgruppe ist dissoziiert.

Wie Bild 12.2 zeigt, orientiert sich das ACh auf der Rezeptoroberfläche offenbar durch die anionische Stelle. Zwischen ihr und dem positiven N-Atom im ACh kommt es zu elektrostatischen Wechselwirkungen. Der Karbonylkohlenstoff nähert sich dem esteratischen Zentrum. Hier bestehen günstige Voraussetzungen für einen nukleophilen Angriff der aktivierten Hydroxylgruppe der esteratischen Stelle auf die Karbonylgruppe von ACh, so daß es zu einer nach der obigen Gleichung angegebenen Reaktion kommt, die zur Inaktivierung des ACh führt.

Mit den funktionellen Stellen der AChE reagieren eine ganze Anzahl von Verbindungen, die durch ihre konkurrierende Wirkung die Herausbildung des beschriebenen Enzym-Substrat-Komplexes AChE · ACh verhindern und so die katalytische Aktivität der AChE beeinträchtigen und hemmen. Diese sogenannten Anticholinesterasen oder Cholinesteraseinhibitoren sind biologisch aktive phosphororganische und zahlreiche andere organische Verbindungen wie die Karbamate, von denen das bekannteste das Physostigmin (Eserin, 12.30) ist, die Methansulfonate wie das Methansulfonylchlorid (12.31) und andere.



(12.30)



(12.31)

Die phosphororganischen Verbindungen reagieren mit der AChE genauso wie das ACh als Substrat. Die meisten Phosphororganyle, besonders die Azylphosphate und -phosphonate, z. B. Tabun, Sarin und DFP, treten mit dem esteratischen Zentrum in Wechselwirkung und phosphorylieren die Hydroxylgruppe des Serins (Bild 12.3).

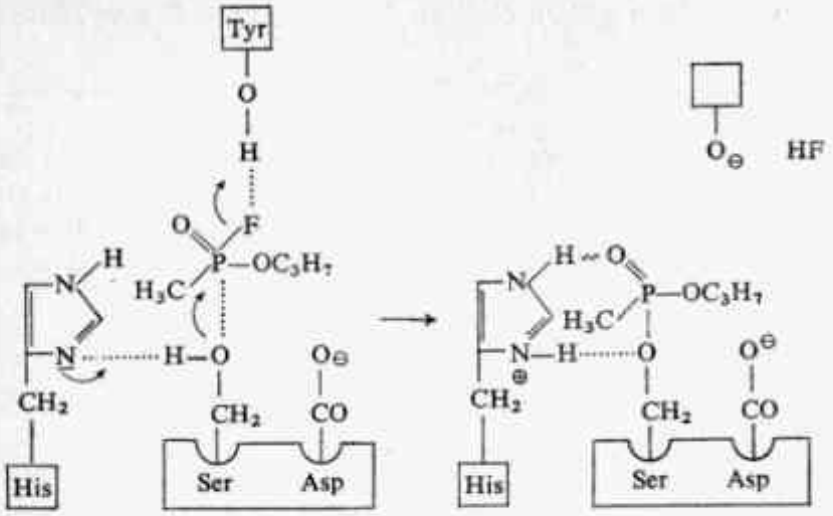


Bild 12.3 Phosphorylierung der Azetylcholinesterase durch Sarin

Die Dephosphorylierung erfolgt sehr langsam, und die Folge ist eine Anhäufung von ACh. Die ChE wird irreversibel gehemmt und verliert damit die Fähigkeit, die ACh-Spaltung (Hydrolyse) zu katalysieren. Die Bindungen der Phosphororganyle mit der AChE sind im Unterschied zum natürlichen Substrat feste kovalente Bindungen, die sich nicht oder nur schwer lösen. Für die Bindung und für die Inhibitationsgeschwindigkeit ist es günstiger, wenn die räumliche Konfiguration der Inhibitoren der der ACh am ähnlichsten ist. Tatsächlich sind die stärksten phosphororganischen ChE-Inhibitoren bei den Cholin- und Thiocholinderivaten zu suchen. Diese Phosphorylcholine reagieren mit dem esteratischen und dem anionischen Bereich (Bild 12.4). Sie blockieren

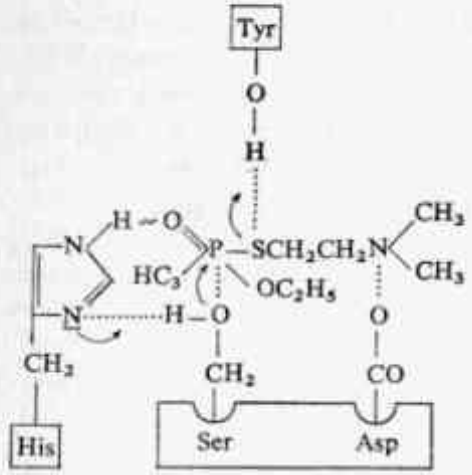
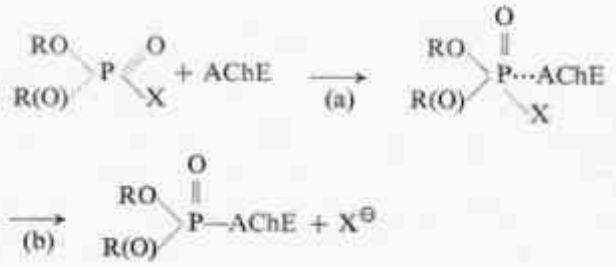


Bild 12.4
Phosphorylierung der Azetylcholinesterase durch ein Thiocholinphosphonat

diese Rezeptoren, und die Wahrscheinlichkeit der Hemmung der AChE vergrößert sich.

Bild 12.5 faßt den zu vermutenden Angriff der Phosphororganyle auf den Elementarprozeß der cholinergischen Nervenerregung zusammen.

Die Hemmung der AChE verläuft über zwei Stufen. Es bildet sich zunächst durch die Anlagerung ein Enzym-Phosphororganyl-Komplex (a). Hier scheint eine reversible Hemmung der AChE vorzuherrschen. In der folgenden Stufe wird durch die nukleophile Reaktion des Enzyms mit dem Phosphororganyl die AChE irreversibel phosphoryliert (b).



(12.32)

Diese Stufe wird durch die Eigenschaft der austretenden Gruppe X sowie durch die Festigkeit der P—X-Bindung und von R′ bestimmt. Je größer die Azidität der konjugierten Säure HX ist, um so reaktionsfähiger ist die phosphororganische Verbindung und desto stärker ist ihre inhibierende Wirkung. Zwangsläufig besteht dann auch ein Zusammenhang zu ihrer Hydrolysierbarkeit.

Eine größere Affinität der Phosphororganyle zur AChE und eine weit spezifischere Wirkung kann bei den Verbindungen beobachtet werden, die einen kationischen «Kopf» in der austretenden Gruppe X, wie Ammonium, Sulfonium, haben. Die Inhibitationswirkung steht hier im Zusammenhang mit der Fähigkeit, den anionischen und den esteratischen Bereich des Rezeptors zu betätigen. Hier entscheiden die sterischen Faktoren.

Der Einfluß von R′ auf die Inhibition kann verschieden sein und ist unter Umständen sehr kompliziert. Durch diese Alkyle wird unter anderem die P—X-Bindung beeinflußt. Je nach Größe und räumlicher Anordnung wirken die damit verbundenen sterischen Faktoren auf den Inhibierungsprozeß und beeinflussen die Stabilität des Phosphorylierungsproduktes und sind auch maßgeblich an der «Alterung» des phosphorylierten Enzyms beteiligt. Bei der Alterung handelt es sich um eine Dealkylierung oder Transphosphorylierung. Sie führt dazu, daß die phosphorylierte AChE in eine nichtreaktivierbare Form umgewandelt wird und entsprechende Reaktivitoren als Therapeutika gegen Phosphororganyl-Vergiftungen nicht mehr wirken. Mit Soman phosphorylierte AChE altert sehr schnell (Halbwertzeit der Alterung 6 bis 8 min), und deshalb läßt sich eine Somanvergiftung zur Zeit noch sehr schwer behandeln (vgl. Stremmel). Die Halbwertzeit der Alterung der mit Sarin phosphorylierten Cholinesterase beträgt 12 bis 14 h.

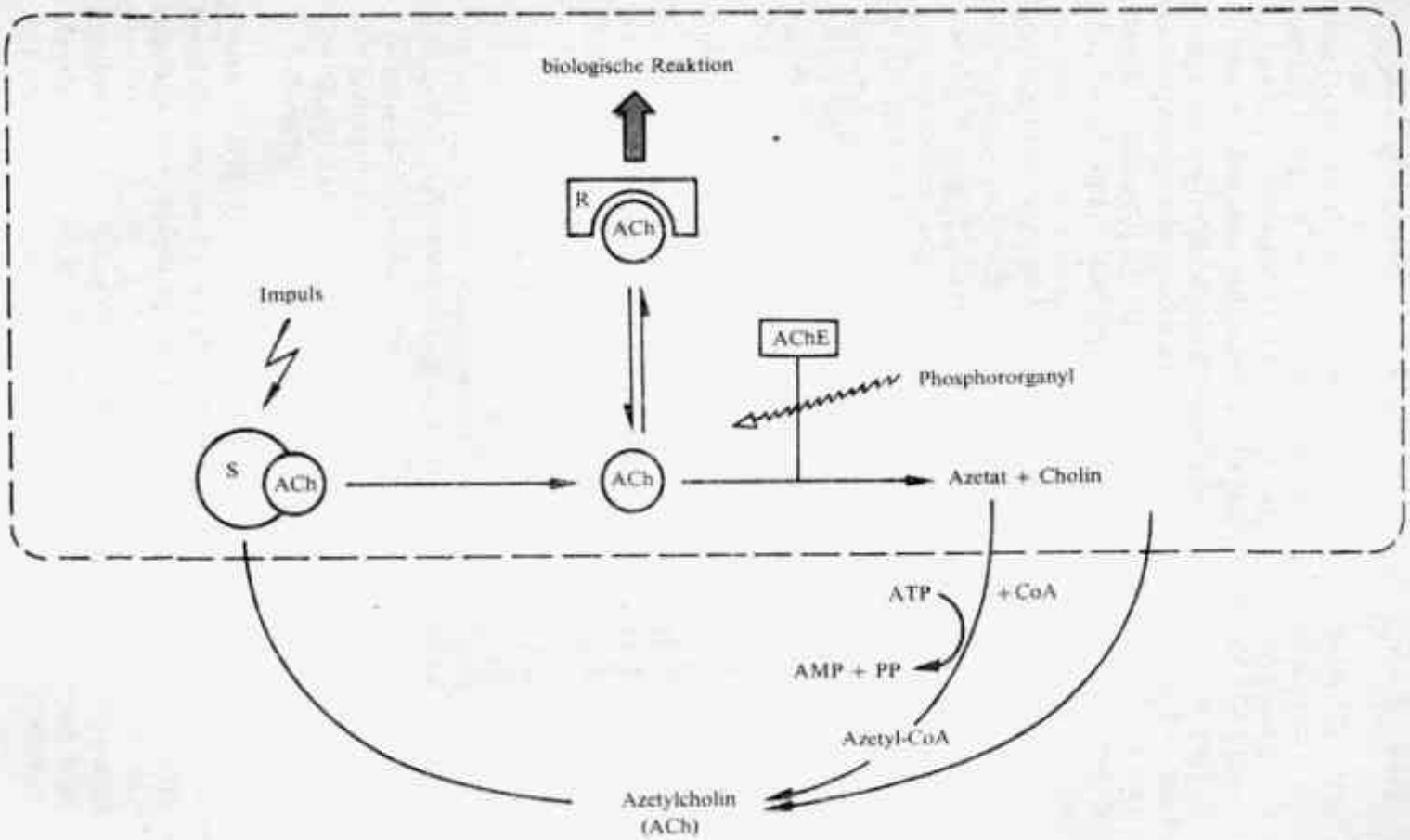


Bild 12.5 Azetylcholinkreislauf und Angriffspunkt der Phosphororganyle

S Speicherprotein R Rezeptorprotein CoA Coenzym A
ATP Adenosintriphosphat AMP Adenosinmonophosphat PP Pyrophosphat

12.1.3. Wirkung

Das Bild der Vergiftungen durch die Phosphororganyle wird durch den Eingriff in den komplizierten Azetylcholinmechanismus durch die Hemmung der AChE bestimmt. Damit verbunden ist die Ansammlung von Azetylcholin. Dazu kommt es an den Enden der parasympathischen Nerven zu einer muskarinähnlichen und an den Enden der motorischen Nerven zu einer nikotinähnlichen Wirkung. Der tödliche Ausgang der Vergiftung wird durch die zentralen Wirkungen wie starke Krämpfe und Lähmung des Atemzentrums bestimmt. Die zentralen Wirkungen äußern sich außerdem in Erregungszuständen, in Störungen im psychischen Bereich und anderem. Das Symptombild ist sehr komplex.
Im folgenden sind einige Wirkungen angegeben, die durch die ACh-Anhäufung verursacht werden.

Herz	Frequenz	verlangsamt
	Kraft	verringert
Auge	Pupille	verengt
	Akkomodationsmuskel	verengt, das Auge stellt sich auf Nahsicht ein
Blutgefäße	Herz	verengt
	Lunge	erweitert
	Haut	erweitert
	Muskel	erweitert
	Bronchien	verengt
Magen-Darm-Kanal	Bewegung und Turnus	verstärkt
	Sekretion	verstärkt
	Kanal	verengt
Blase	Muskulatur der Blasenwand	verengt
	Schließmuskel	erschlafft
Drüsen	Schweißdrüsen	vermehrte Sekretion
	Speicheldrüse	vermehrte Sekretion
	Tränendrüsen	vermehrte Sekretion
	Nasendrüsen	vermehrte Sekretion

Zu Vergiftungen durch Phosphororganyle kommt es durch Inhalation der Dämpfe oder Aerosole, perkutane Resorption von Flüssigkeit bei Aerosol oder bei hohen Dampfkonzentrationen zur Resorption durch die Augenbindehaut und durch den Mund in den Magen-Darm-Kanal.
Wegen der hohen Toxizität der phosphororganischen nervenschädigenden Kampfstoffe treten die Vergiftungserscheinungen bereits bei sehr kleinen Konzentrationen auf, die analytisch gerade noch erfaßbar sind. Beachtenswert ist, daß sich die Toxi-

zität phosphororganischer Kampfstoffe bei Temperaturerhöhung um 10° etwa verdoppelt.
Klinisch teilt man nach den Vergiftungserscheinungen den Grad der Vergiftung in folgende drei Stufen:

Leichte Vergiftungen

Latenzzeit: 10 bis 15 min, sehr leichte Vergiftungen maximal bis 120 min;
Konzentration: etwa 1/10 der tödlichen Gefechtskonzentration;
Wirkungsmaximum: bis 24 h;
Dauer: mindestens 1 bis 5 Tage;
Symptome: Pupillenverengung, Sekretion aus der Nase, verstärkte Speichelbildung, Kopfschmerzen, mäßige Atemnot mit Druckgefühl in der Brust. Appetitlosigkeit, Beklemmungs- und Angstgefühle, Schwitzen, Schlaflosigkeit, Unkonzentriertheit.
Die Pupillenverengung kann schon bei weit geringeren Konzentrationen auftreten und über mehrere Tage, u. U. Wochen anhalten. Sie führt zur Handlungsunfähigkeit der Geschädigten. Die Pupille hat oft die Größe eines Stecknadelkopfes; die in das Auge eintretende Lichtmenge ist stark vermindert, und das Sehvermögen sinkt mit abnehmender Lichtstärke. Der Vergiftete klagt über mangelnde Sehschärfe, und die Akkomodationskraft ist stark herabgesetzt. Die Pupillen sind reflexlos, Lichtscheuheit, Schmerzen hinter den Augen und Kopfschmerzen sind typische Begleitsymptome.

Mittlere Vergiftungen

Latenzzeit: 5 min, maximal bis 2 h;
Konzentration: etwa 1/5 der tödlichen Gefechtskonzentration;
Dauer: 1 bis 2 Wochen, völlige Wiederherstellung der ChE-Aktivität erst nach 4 bis 6 Wochen;
Symptome: wie unter leichten Vergiftungen, nur intensiver; kurzfristige Krämpfe, Verengung der Pupillen (Stecknadelkopfgröße), Erbrechen, sehr starker Speichelfluß, asthmatische Anfälle, periodische Krämpfe im Kehlkopf; beschleunigte, unregelmäßige Atmung; verstärktes Husten, Auswurf eines zähen, schaumigen Schleims, Muskelkrämpfe (besonders der unteren Extremitäten) und andere.
Die mittelschwere Vergiftung ist bei nicht rechtzeitiger Behandlung tödlich; in der Zeit bis zur vollständigen Reaktivierung der ChE ist der Vergiftete erhöht überempfindlich gegenüber gleichen oder ähnlichen Giften.

Schwere Vergiftungen

Latenzzeit: keine oder eine kurze Zeit;
Konzentration: etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ der tödlichen Gefechtskonzentration;
Tod: nach 6 bis 12 h;
Symptome: wie unter leichten und mittleren Vergiftungen, allerdings in schneller Folge; reaktionslose Pupillen, schmerzhafter Druck in den Augen, starke Kopfschmerzen, reflexives Würgen und Erbrechen, schwerste Atemnot, starke Krampfanfälle; Stö-

rung des Bewußtseins, mit zunehmender Erschöpfung des Organismus Übergang der Krämpfe in schlaffe Lähmungen, Tod.
Nach einem oder ein paar Atemzügen in tödlicher Gefechtskonzentration tritt der Tod durch Lähmung des Atemzentrums, durch Herz- und Kreislaufversagen infolge allgemeiner Blutstauung binnen 5 min ein. Mehrfache tödliche Konzentrationen führen durch Verkrampfung der Bronchialmuskulatur zum sofortigen Tod durch Ersticken.
Nach dem Kontakt mit flüssigen phosphororganischen Kampfstoffen kann der Tod je nach resorbierter Dosis schon nach 15 min eintreten.

12.2. Alkylfluorphosphonate

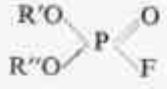
Die Alkylfluorphosphonate sind die Alkylester der Alkylfluorphosphonsäure. Zu ihnen gehören die bekannten Kampfstoffe Sarin und Soman sowie eine große Anzahl potentieller Kampfstoffe.

Diese Verbindungsgruppe war schon vor dem zweiten Weltkrieg in Deutschland bekannt. Während des Krieges baute man mehrere Anlagen zur großtechnischen Produktion von Sarin, von denen eine die Kapazität von 500 Tonnen im Monat haben sollte. 1944 bzw. 1945 nahm man die Produktion auf. Sie kam jedoch bis Kriegsende aus dem Versuchsstadium nicht heraus. Die nach dem Kriege in Munition abgefüllte Sarinmenge soll etwa 300 Tonnen betragen haben.
Auf der Grundlage der deutschen Produktionsanlagen nahm man in den USA 1950 mit einer verbesserten Technologie die Sarinproduktion auf. In den fünfziger Jahren wurde das Sarin neben dem Schwefelyperit in den USA am meisten bevorratet und in den entsprechenden Anwendungsmitteln bereitgestellt. Das trifft ebenso auf Großbritannien zu.

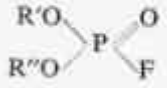
Sarin (GB) und Soman (GD) sind Kampfstoffe der sogenannten G-Reihe (G-Kampfstoffe). Potentielle Kampfstoffe, die man dieser Gruppe zuordnet, sind unter anderem das Zyklohexyl-methylfluorphosphonat und die Cholinderivate der Alkylfluorphosphonsäure.

12.2.1. Struktur-Wirkungsbeziehungen

Die Alkylfluorphosphonate (12.33) sind gegenüber den Dialkylfluorphosphaten (12.34) bedeutend giftiger, so daß die letzteren als Kampfstoffe kaum noch in Erwägung gezogen werden.

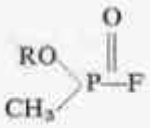


(12.33)



(12.34)

Tabelle 12.1 Die Inhibitorwirkung und Toxizität von Methylfluorphosphonaten



	R	pI_{50}[1]) (AChE)	LD_{50} (Mäuse, i.p.) mg/kg
I	$n\text{-}C_3H_7$	4,8	5,6
II	$i\text{-}C_3H_7$	8,6 (8,8)	0,45
III	$(CH_3)_3C-CH(CH_3)$	9,2	0,62
IV	$(CH_3)_3C-CH_2CH_2$	9,0	0,8
V	$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}CH_2CH_2$	10,0	0,1
VI	$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}CH_2CH_2CH_2$	11,0	0,05
VII	$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}CH_2CH(CH_3)$	8,4	0,07

[1]) Die Inhibitorkonzentration I_{50}, bei der das Enzym zu 50% gehemmt wird, in Form des negativen Logarithmus angegeben, siehe Bd.2.

Verbindungen mit einer linear aufgebauten Alkoxygruppe sind ungiftiger als die mit verzweigter Kohlenstoffkette. Wie Tabelle 12.1 zeigt, ist offenbar in der Alkoxygruppe ein sekundärer Kohlenstoff am Sauerstoffatom erforderlich, um hochgiftige Verbindungen zu erhalten (vgl. I mit II). Vergleicht man Sarin und Soman (II und III), so steigert die Anwesenheit des tertiären Kohlenstoffatoms die Inhibitationsgeschwindigkeit.

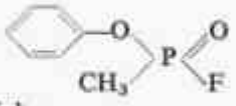
Die schnellsten Inhibitationsgeschwindigkeiten zur Hemmung der AChE liegen offenbar im Bereich C_4 bis C_6. Sehr schnelle Geschwindigkeiten haben in dieser Hinsicht Verbindungen, in denen an Stelle der Alkoxygruppe eine N,N-Dialkylamino- bzw. eine N,N-Trialkylammoniumalkoxygruppe (V–VII) eingesetzt wurde. Ein sekundäres Kohlenstoffatom (VIII) hat dabei keinen Einfluß.

Am giftigsten sind die Alkylfluorphosphonate, wenn R'' in (12.33) eine Methyl- oder Äthylgruppe ist. Mit steigender C-Zahl verringert sich über C_2 die Inhibitations-

geschwindigkeit. Propyl- oder Butylfluorphosphonate sind kaum als Kampfstoffe zu erwarten.
Zwischen der Inhibitationsgeschwindigkeit zur Hemmung der ChE und der LD_{50} kann keine genaue Beziehung erwartet werden, da die Phosphororganyle in ihrer Wirkung in den Nervenendigungen unterschiedlich auftreten bzw. aufgenommen werden.

12.2.2. Allgemeine Eigenschaften

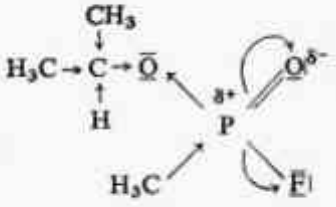
Die Alkylfluorphosphonate sind farblose, teilweise schwach riechende Flüssigkeiten. Die niedrigen Glieder lösen sich in Wasser. So mischt sich Sarin noch mit Wasser in jedem Verhältnis. Das Soman ist in Wasser begrenzt und das Zyklosarin, O-Phenylmethylfluorphosphonat,



(12.35)

fast unlöslich.
Die Reaktivität und die chemischen Eigenschaften der Alkylfluorphosphonate werden durch
- die Phosphor-Fluor-Bindung,
- die Phosphorylgruppe und durch
- die übrigen Substituenten bestimmt.

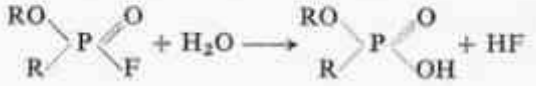
Die vorliegende Doppelbindung in der P=O-Gruppe zeichnet sich durch einen relativ hohen Energiegehalt aus, der eine entsprechende Reaktivität ermöglicht. Je polarer diese Doppelbindung ist, um so stärker kommt diese Eigenschaft zur Geltung. Das ist abhängig von den Einflüssen der einzelnen Substituenten.
In den niedrigen Fluorphosphonaten ist die Elektronendichte am P-Atom wegen des stark elektronenaffinen F-Atoms und der starken Polarisierung der P=O-Bindung gering. Am Beispiel Sarin



(12.36)

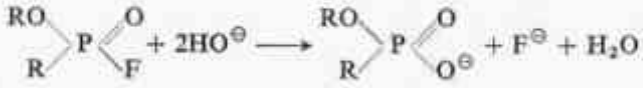
zeigt sich, daß die beträchtliche Elektronenlücke an dieser Stelle Reaktionen mit nukleophilen Reagenzien, die hauptsächlich zur Substitution des F-Atoms führen, begünstigt. Da es sich bei diesen Verbindungen um Säureanhydride handelt, stellt die Hydrolyse die Hauptreaktion dar. Sie steht daher im Mittelpunkt bzw. am Anfang aller Untersuchungen über das chemische Reaktionsverhalten der Fluorphosphonate gegenüber beliebigen Reagenzien.

Die Hydrolyse der Fluorphosphonate beansprucht eine gewisse Zeit, und ihre Geschwindigkeit ist sowohl vom Medium als auch vom pH-Wert abhängig. Sie kann katalytisch gefördert werden. Durch sie entstehen ungiftige Produkte, daher ist sie zugleich die biochemische Entgiftungsreaktion.



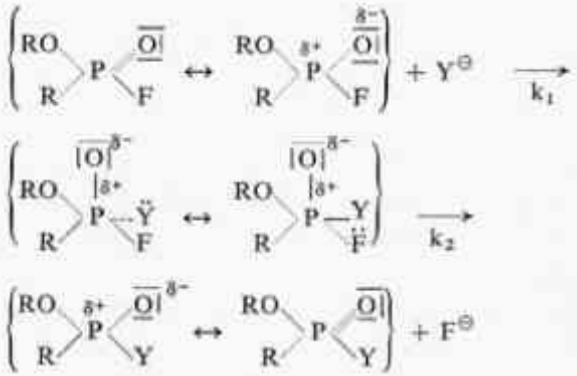
(12.37)

Die Hydrolyseprodukte sind Säuren, im alkalischen Medium sind es deren Salze:



(12.38)

Während man die giftigen Fluorphosphonate mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. mit Chloroform, extrahieren kann, ist das bei den Hydrolyseprodukten nicht mehr möglich. Die Reaktionen der Alkylfluorphosphonate, auch die der Fluorphosphonate, überhaupt aller Azylphosphonate und -phosphate verlaufen mit nukleophilen Reagenzien über zwei Stufen:



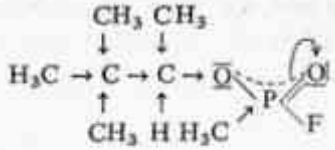
(12.39)

Die in der 1. Stufe (k_1) durch die Addition des nukleophilen Reagens gebildeten Zwischenprodukte sind unstabil und sind in den wenigsten Fällen direkt untersucht worden. Gegenüber der 2. Stufe (k_2) ist es eine langsamere Reaktion. Hier erfolgt der schnelle Zerfall der Übergangsverbindungen. Im wäßrigen Medium faßt man die meisten dieser Reaktionen als nukleophile Katalyse der Hydrolyse auf, obwohl nicht immer das nukleophile Reagens als Katalysator nach der Reaktion wieder in Erscheinung tritt, also regeneriert wird.

Die Substitution von Fluor in den phosphororganischen Verbindungen führt mit wenigen Ausnahmen (vgl. Phosphorylthiocholinderivate) zu Produkten geringerer Toxizität. Diese Reaktionen spielen für die Entgiftung die größte Rolle.

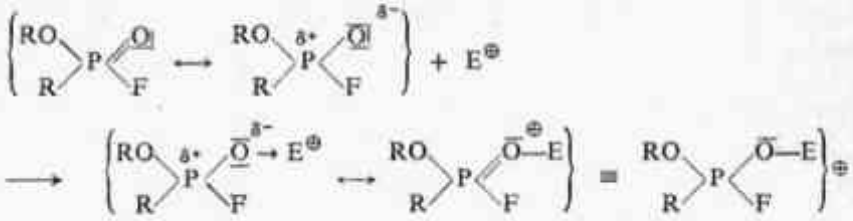
Substituenten, die die Elektronendichte am P-Atom erhöhen, bewirken eine Verringerung der Reaktionsfähigkeit gegenüber nukleophilen Angriffen. Ein Teil der erhöhten Elektronendichte wird bis zum O-Atom der Phosphorylgruppe weitergeleitet, dessen Elektronendichte ebenfalls ansteigt.

Vergleicht man das Soman



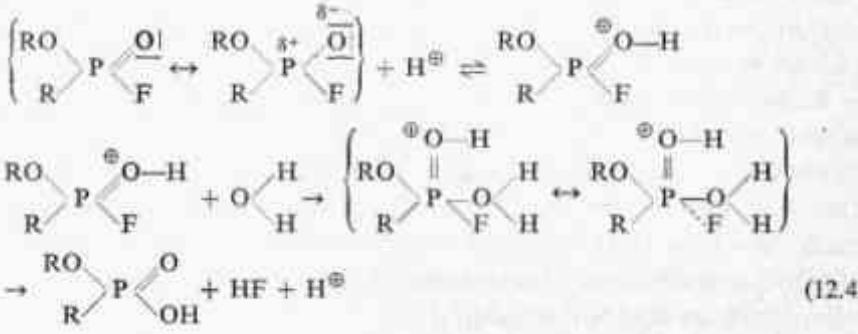
(12.40)

mit dem Sarin, so verschiebt sich die Elektronendichte durch die Dimethylbutoxygruppe weitaus stärker zum O-Atom als die Propoxygruppe. Da hier dann auch noch sterische Behinderungen auftreten, verlaufen die Reaktionen mit nukleophilen Reagenzien langsamer und die mit elektrophilen teilweise schneller und in größeren Ausbeuten.
Da der Sauerstoff und das Fluor selbst stark elektronegativ sind, bieten sie ihre freien Elektronenpaare elektrophilen Reagenzien nur zögernd an. Am stärksten ist das beim Fluor, weniger beim Phosphorylsauerstoff ausgeprägt, so daß für elektrophile Reaktionen folgender Reaktionsverlauf angenommen wird:



(12.41)

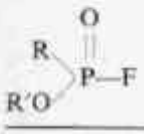
Die entstandenen Zwischenverbindungen sind direkt für die Entgiftung der Fluorphosphonate ohne Bedeutung. Die Bildung der O—E-Bindung beansprucht ein Elektronenpaar, das bewirkt durch Protonisierung eine verstärkte Polarisierung am P-Atom und ermöglicht dann den nukleophilen Angriff, unter Umständen die Lockerung bzw. Spaltung der P—F-Bindung.
Elektrophile Reagenzien können die nukleophile Substitution von Fluor erleichtern. Man bezeichnet in diesen Fällen diese Reaktionen als eine elektrophile Katalyse der Hydrolyse, wie sie bei der Hydrolyse im sauren Medium oder mit bestimmten Metallionen beobachtet werden kann.
Die protonenkatalysierte Hydrolyse verläuft nach



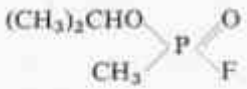
(12.42)

Die Beteiligung der Protonen stimmt mit der Tatsache überein, daß die Hydrolyse der Fluorphosphonate in Deuteriumoxid (D_2O) viel langsamer ist als in Wasser.
In Tabelle 12.2 sind die Geschwindigkeitskonstanten der basischen Hydrolyse (nach LARSSON) einiger Alkylfluorphosphonate zusammengefaßt. Sie läßt erkennen, daß bei den Verbindungen mit nichtsubstituierten Alkoxygruppen die Reaktivität mit steigender C-Zahl abnimmt. Das trifft ebenso auf das Alkyl R zu. Treten Substituenten in den Alkoxygruppen auf, dann sind die Verbindungen infolge der Zunahme der Elektronendichte am P-Atom sehr hydrolyseunbeständig.
Die Alkylfluorphosphonate sind wie alle Halogenphosphonate thermisch labil. Schon unterhalb ihrer Siedetemperaturen bilden sich durch Eliminierung die entsprechenden Alkylphosphonsäurefluoride und Alkene. Oberhalb der Siedetemperatur sind diese Zersetzungen quantitativ.

Tabelle 12.2
Geschwindigkeitskonstanten für die basische Hydrolyse von Alkylfluorphosphonaten bei 25 °C

		k_{OH}
R	R′	$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
CH_3	CH_3	106
CH_3	C_2H_5	60,7
CH_3	BrC_2H_4	162
CH_3	$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}C_2H_4$	935
CH_3	C_3H_7	54,0
CH_3	$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}C_3H_6$	305
CH_3	$(CH_3)_2CH$	25,8
CH_3	$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}CH_2\underset{\vert}{C}H$ CH_3	381
CH_3	$(CH_3)_3CC_2H_4$	49,3
CH_3	$(CH_3)_2N$	1,04
C_2H_5	$(CH_3)_2CH$	9,35
$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_2CH$	2,03

12.2.3. O-Isopropyl-methylfluorphosphonat



(12.43)

Andere chemische Bezeichnungen: Methylfluorphosphonsäure-iso-propylester, Propoxy-(2)-methylphosphorylfluorid, Methanphosphonylfluor-iso-propylester, Sarin

Übliche Bezeichnungen und Abkürzungen: (D) Sarin, Trilon 144, T 144, Trilon 46, T 46 (USA) GB

Sarin ist ein strukturmäßiger Kampfstoff der USA-Streitkräfte und anderer imperialistischer Armeen. Die einschlägigen amerikanischen Dienstvorschriften zur Anwendung chemischer Kampfstoffe lassen erkennen, daß man der Anwendung dieses Kampfstoffes große Bedeutung beimißt.

12.2.3.1. Physikalische Eigenschaften

Sarin ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit. Es ist hygroskopisch und mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser. Es erstarrt zu einer glasartigen Masse.

Obwohl Sarin sehr flüchtig ist, wird es wegen seiner hohen Toxizität zu den langwirkenden Kampfstoffen gerechnet. Seine Seßhaftigkeit kann bei 15 °C, sonnigem Wetter und einer leichten Brise bis zu 4 h anhalten. Die Seßhaftigkeit wird bei −10 °C und schneebedeckter Erdoberfläche 1 bis 2 Tage anhalten.

Tabelle 12.3
Physikalische Angaben über Sarin

F	°C	−57 (−56)
Kp_{760}	°C	151,5 (147)
Kp_{15}	°C	56,5
Kp_8	°C	46
P_s		Tabelle 12.4
C_{max}		Tabelle 12.4
Dampfdichte		4,86
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,1102 ... 1,0943
Viskosität		
– bei 20 °C	cP	1,82
Löslichkeit in		
– Wasser		unbegrenzt mischbar
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich

Tabelle 12.4

tempe-raur	°C	0	5	10	15	20	25	30
p_s	Torr	0,29	0,44	0,67	1,01	1,48	2,17	3,11
C_{max}	$mg \cdot l^{-1}$	2,4	3,6	5,4	7,9	11,3[1])	16,3[2])	23,1

[1]) Nach anderen Angaben 12,1 $mg \cdot l^{-1}$.
[2]) Nach anderen Angaben 21,9 $mg \cdot l^{-1}$.

Für den Temperaturbereich 0 bis 60 °C kann vom Sarin der Dampfdruck in Torr berechnet werden nach

$$\lg p = 9{,}8990 - \frac{2850{,}9}{T},$$

In Tabelle 12.4 sind die berechneten Dampfdruckwerte mit den nach

$$\lg C_{max} \cdot T = 13{,}2505 - \frac{2850{,}9}{T}$$

erhaltenen Sättigungskonzentrationen angegeben.
Die hohe Flüchtigkeit bedingt das Entstehen von Verdampfungswolken bei der Verteilung des Kampfstoffs durch detonierende Anwendungsmittel. Sie enthält unter feldmäßigen Bedingungen ein Mehrfaches der LCt_{50} bzw. der ICt_{50}. Infolge der hohen Toxizität entstehen sowohl für die Verdampfungs-, besonders aber für die Detonationswolke (Primärwolke) große Ausbreitungstiefen. Tödliche oder sehr gefährliche

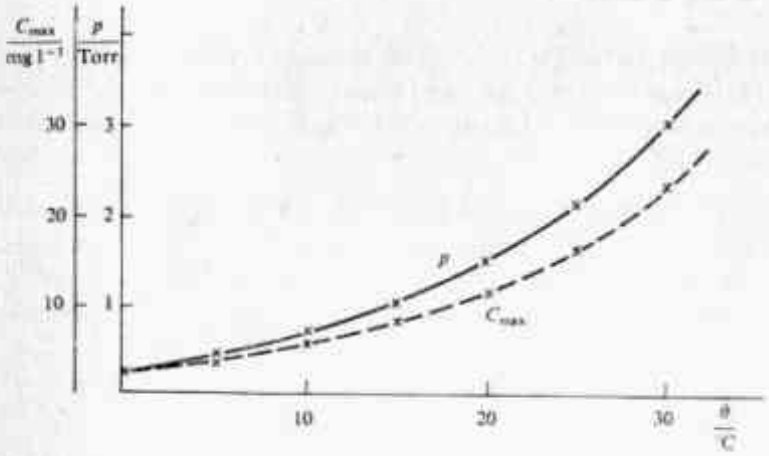


Bild 12.6 Dampfdruck und Sättigungskonzentration von Sarin zwischen 0 °C und 30 °C

Sarinkonzentrationen können noch 15 bis 25 km und mehr vom Anwendungsort auftreten.

Sarin ist unter allen klimatischen Bedingungen anwendbar. Unterhalb −18 °C verzögert sich die Verdampfung nach der Anwendung beträchtlich, so daß man dann die Aerolisierung bevorzugt. Für die Anwendung aus Flugzeugabsprühgeräten ist das Sarin zu flüchtig. Für eine solche Anwendung beabsichtigt man, das Sarin mit einem geeigneten Verdicker viskoser zu machen (vgl. 9.2.3.1. S. 260ff.).

Die Angaben für die physikalischen Konstanten von Sarin sind in der Literatur zum Teil unterschiedlich. Das in den USA-Streitkräften vorhandene Sarin (GB) soll einen Gefrierpunkt von −56 °C und einen Siedepunkt von 147 °C haben.

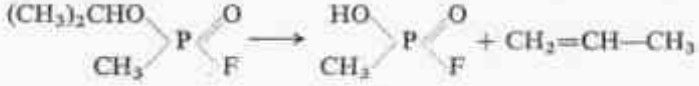
Sarin ist sowohl in polaren als auch in nichtpolaren Lösungsmitteln löslich. Es löst sich unbegrenzt in Alkohol, Ester, Ketonen, Halogenalkanen, Benzol und Toluol. Mit Kampfstoffen wie Schwefelyperit und anderen phosphororganischen Kampfstoffen ist es mischbar.

Sarindämpfe werden von verschiedenen Materialien (Textilien, Wolle, Holz, poröse Ziegel, Beton u.a.) leicht adsorbiert. Die leichte Adsorbierbarkeit ist eine Eigenschaft, der man besondere Bedeutung nach dem Aufenthalt in vergifteter Atmosphäre schenken muß. Der hohe Dampfdruck, verbunden mit anderen physikalisch-chemischen Faktoren, führt zur Desorption gefährlicher Sarinmengen. An der Bekleidung werden nach dem Verlassen einer sarinvergifteten Atmosphäre nach 15 bis 20 min 90% Sarin desorbiert, 99% aber erst nach 2 h. Dabei können sich je nach den Umständen, vor allem in geschlossenen Räumen, tödliche Konzentrationen ausbilden, in die das Sarin mit der Bekleidung verschleppt wurde. Die Verdampfungsgefahr besteht dann nicht mehr, wenn der Kampfstoff durch Lüften oder Behandeln mit Desorptionsmitteln entfernt wurde.

12.2.3.2. Chemische Eigenschaften

Das O-Isopropyl-methylfluorphosphonat ist eine relativ beständige Verbindung. Für eine längere Lagerung muß es stabilisiert werden, besonders wenn es in Metallgefäßen aufbewahrt wird. Stabilisierend wirken Amine oder Lösungsmittel wie Methanol und halogenierte Kohlenwasserstoffe.

In der Nähe des Siedepunktes wird Sarin fast quantitativ thermisch zersetzt. Gegenüber kurzzeitiger Einwirkung bei hohen Temperaturen, wie sie etwa bei Detonationen auftreten, ist es ausreichend beständig. Bei Temperaturen zwischen 300 °C und 400 °C zersetzen sich Sarindämpfe im wesentlichen zu Propylen und Methylphosphonsäurefluorid nach



(12.44)

Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Thermolyse zu.

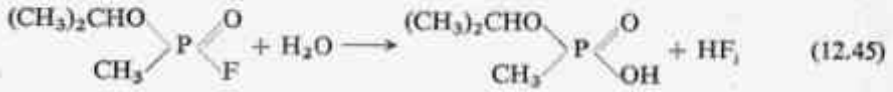
Durch Überleiten der Sarindämpfe über platiniertes Aluminiumoxid bilden sich durch Zersetzung CO_2, HF, H_3PO_4 und Wasser.

Sarin ist der Isopropylester der Methylfluorphosphonsäure. Wie angedeutet, führen nukleophile Reaktionen relativ schnell zur Substitution von Fluor. Mit überschüssigen Reagenzien oder unter verschärften Bedingungen führen nukleophile Reaktionen zur Spaltung der Esterbindung P—O—C, während die P—C-Bindung in den nachfolgenden behandelten Reaktionen nicht angegriffen wird und eine Dealkylierung nicht zu erwarten ist.

Die hier interessierenden Reaktionen in wäßrigen Lösungen lassen sich bis auf wenige Ausnahmen auf die Hydrolyse als Hauptreaktion zurückführen; so daß diese zwangsläufig Gegenstand erster Betrachtung ist. Sie dient darüber hinaus zur Einschätzung der Entgiftbarkeit von Sarin und seinen analogen Verbindungen mit strukturmäßigen oder nichtstrukturmäßigen Entgiftungsmitteln, für die mögliche Vergiftung von Wasser und dessen Entgiftung, für die Indikation, besonders für die Probenentnahme und -bearbeitung und nicht zuletzt für die Einschätzung der Seßhaftigkeit auf Oberflächen und seiner Wirkungsdauer in der Atmosphäre.

Hydrolyse

In neutralen wäßrigen Lösungen hydrolysiert Sarin nach



(12.45)

unter Bildung von zwei sauren Produkten, dem Mono-isopropylester der Methylfluorphosphonsäure (pK_a 1,96) und Fluorwasserstoff (pK_a 3,14).

Die Hydrolysegeschwindigkeit ist pH-abhängig. Bild 12.7 zeigt das Profil der Sarinhydrolyse in Abhängigkeit vom pH-Wert.

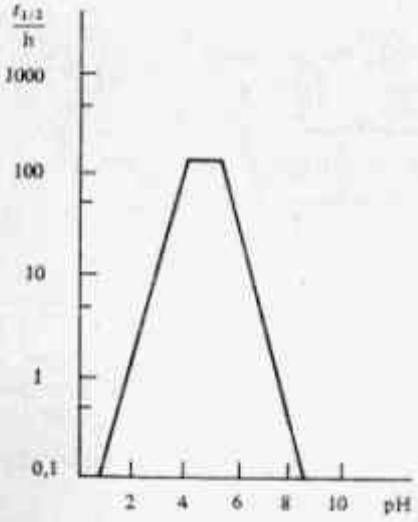
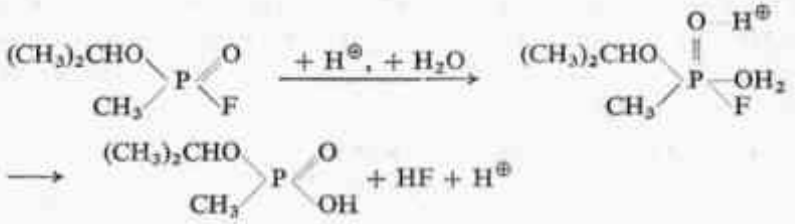


Bild 12.7
Die Abhängigkeit der Sarinhydrolyse vom pH-Wert bei 25 °C nach EPSTEIN

Obwohl die spontane Hydrolyse von Sarin in Wasser lange Zeit verneint wurde, bewiesen EPSTEIN und seine Mitarbeiter, daß die Reaktion bei einem pH=7 mit einer merklichen Geschwindigkeit abläuft. Die Bildung der zwei sauren Reaktionsprodukte führt in nicht oder wenig gepufferten Lösungen mit der Zeit zu einer Erniedrigung des pH-Wertes. Durch die erhöhte Wasserstoffionenkonzentration tritt vorerst eine relative Stabilisierung ein. Im Bereich pH 6,5 bis 4,0 ist die Hydrolysegeschwindigkeit am geringsten. Die Halbwertzeit beträgt hier etwa 175 bis 150 h. Die Sarinkonzentrationen betragen etwa 10^{-4} bis 10^{-5} M. Damit bleibt das Wasser längere Zeit vergiftet. Bei höheren Sarinkonzentrationen ($\geqq 10^{-2}$ M) erhöht sich die Wasserstoffionenkonzentration (pH < 4), und die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt zu. In diesem Fall kommt es zu einer autokatalytischen Hydrolyse, bei der sich die gleichen Reaktionsprodukte bilden.



(12.46)

Durch die Erhöhung der Hydroxidionenkonzentration wird die Sarinhydrolyse gefördert. Zwischen der Hydrolysegeschwindigkeit und der Hydroxidionenkonzentration besteht Proportionalität. Die Hydrolysehalbwertzeit $t_{1/2}$ bei 25°C für den pH-Bereich 7 bis 13 läßt sich in Stunden berechnen nach

$$t_{1/2} = (5{,}4 \cdot 10^{-8})\,(10^{-\mathrm{pH}}).$$

BEACH und SASS geben für die 1- und 99%ige Hydrolyse einer 10^{-3} molaren wäßrigen Sarinlösung bei 25°C ± 5°C die folgenden Zeiten in Minuten an.

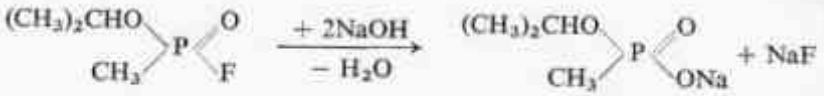
Tabelle 12.5

Hydrolyse	pH 1	pH 3	pH 5 ... 6	pH 9,5	pH 11,5
1%	2	15	120	0,14	0,003[1])
99%	100	6000	10^5	66	1,3

[1]) Extrapoliert.

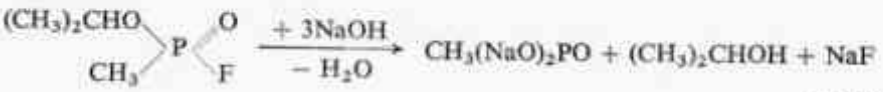
Sowohl aus Bild 12.7 als auch aus Tabelle 12.5 ist erkennbar, daß die Sarinhydrolyse schon im schwach basischen Medium mit einer beachtlichen Geschwindigkeit abläuft. Schwach alkalisch reagierende Lösungen wie verdünnte Alkalilaugen, Ammoniak- und Alkalikarbonatlösungen hydrolysieren Sarin sehr schnell.

In alkalischen Lösungen bilden sich die Salze der bei der Hydrolyse entstehenden Säuren nach



(12.47)

Durch hochprozentige Alkalilaugen wird die Esterbindung gespalten.
Neben Propanol-(2) und Natriumfluorid bildet sich das Dinatriumsalz der Methylphosphonsäure.



(12.48)

In Seewasser ist die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit ähnlich wie in destilliertem Wasser, da es nur eine geringe Pufferkapazität aufweist. Bei völliger Hydrolyse einer 10^{-4}-M-Sarinlösung erschöpft sich die Pufferkapazität. Prinzipiell ist das Profil der Abhängigkeit der Hydrolysehalbwertzeit von Sarin im Seewasser vom pH (s. Bild 12.8) dem in destilliertem Wasser ähnlich. Durch die Wirkung der Salze von Erdalkalimetallen verkleinert sich der Bereich der minimalen Hydrolysegeschwindigkeit auf pH 4 bis 5,5.
Nach EPSTEIN fördern vor allem $Ca^{2\oplus}$ und $Mg^{2\oplus}$ die Sarinhydrolyse im Seewasser. Der Anteil der Hydroxidionen ist daran sehr gering und der der $HCO_3^{\ominus}$ und $CO_3^{2\ominus}$ kann vernachlässigt werden. Wie die von EPSTEIN durchgeführten Untersuchungen zeigten, sind nach 180 min bei einer Anfangskonzentration von 0,25 M Sarin im Seewasser noch etwa 10% vorhanden, nach 300 min etwa 0,5%. Die Autokatalyse der Hydrolyse von Sarin in Seewasser beginnt bei Konzentrationen $\geqq 10^{-2}$ M.

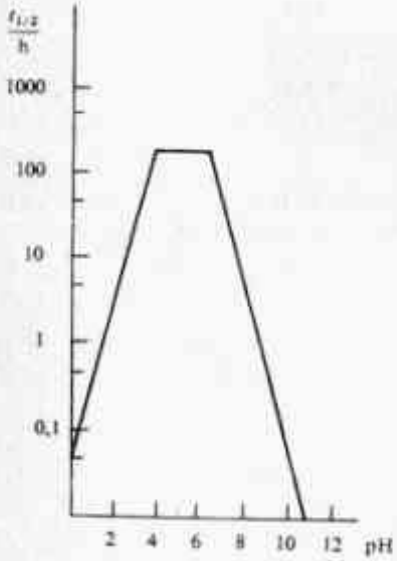


Bild 12.8
Die wahrscheinliche Abhängigkeit der Sarinhydrolyse in Seewasser vom pH-Wert bei 25 °C nach EPSTEIN (1970)

Bei konstantem pH von 7,7 läßt sich die Hydrolysehalbwertzeit von Sarin für jede Temperatur zwischen 0 °C und 25 °C mit der Gleichung

$$\lg t_{1/2} = \frac{4325}{T} - 12{,}84$$

in Minuten berechnen.

Zusätze von Alkoholen hemmen, ähnlich wie beim Schwefelyperit (9.2.3.2.), die spontane Sarinhydrolyse. Die Hydrolysegeschwindigkeit verringert sich mit der Konzentration der Alkohole und mit der Zahl der C-Atome der verwendeten Alkohole, bei 35 °C und bei 45% Anteil von Methanol auf etwa $^1/_3$, von Äthanol auf etwa $^1/_4$ und von Propanol-(2) auf $^1/_5$.

Nukleophile Reaktionen

Sarin reagiert leicht mit nukleophilen Reagenzien. Sofern diese Reaktionen in wäßrigen Lösungen ablaufen, können sie teilweise als nukleophile Katalyse der Hydrolyse aufgefaßt werden.

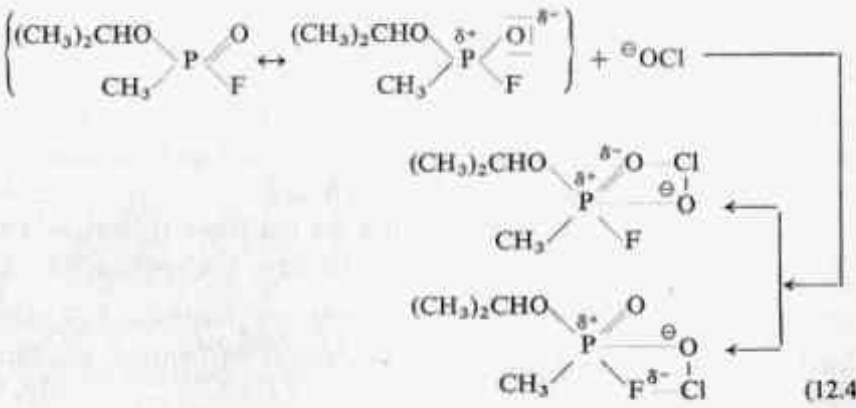
Tabelle 12.6 Die Säureexponenten pK_a nukleophiler Reagenzien und ihre Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die Reaktion 2. Ordnung mit Sarin bei 25 °C in $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

Reagenz	pK_a	k_2
$HO^{\ominus}$	14	25,8
$HOO^{\ominus}$	11,53	1340
Pyridin-(2)-aldoxim	10,10	28,2
1,2-Dihydroxybenzol	9,42	9,82
Diazetylmonoxim	9,30	6,8
2-Hydroxybenzaldoxim	9,17	24,8
2,N,N-Dimethylaminobenzhydroxamsäure	9,05	37,5
Benzhydroxamsäure	8,75	17,0
N-Methylpyridinium-(2)-aldoximjodid	7,82	2,0
2-Oxybenzhydroxamsäure	7,8	4,6
$ClO^{\ominus}$	7,40	10
$CrO_4^{2\ominus}$	3,5	0,0952
$MoO_4^{2\ominus}$	3,9	0,133
Hydroxylamin	6,03	0,021
H_2O	−1,7	10^{-5}

Tabelle 12.6 vermittelt einen Überblick über die Reaktivität ausgewählter nukleophiler Reagenzien mit Sarin. Die Tabelle läßt erkennen, daß die Perhydroxidionen HOO^-, gewisse Aldoxime, Hydroxamsäureabkömmlinge und Hypochloritionen $ClO^{\ominus}$ die wirksamsten Reagenzien sind, zugleich sind es aber auch solche mit großer Basizität. Da die katalytische Wirksamkeit nicht allein auf die Basizität zurückzuführen ist, sind bei nukleophilen Reaktionen Effekte zu erwarten, die für die schnellen Reaktionsgeschwindigkeiten verantwortlich gemacht werden, zum Teil aber noch nicht aufgeklärt sind. Beachtenswert ist die Reaktion mit Hypochloriten, die, wie auch zur Entgiftung von hautschädigenden Kampfstoffen, zur Entgiftung von Sarin auf Oberflächen durch Verwendung von Alkali- bzw. Kalziumhypochloritlösungen benutzt wird.

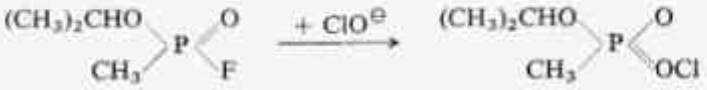
Reaktionen mit Hypochloritionen und anderen Anionen

Voraussetzung für die Reaktion von Hypochloriten ist das Vorliegen von Hypochloritionen, das setzt ein alkalisches Medium voraus. Da die katalytische Wirksamkeit der Hypochloritionen gegenüber anderen Nukleophilen sichtbar größer ist, als es schlechthin durch die Nukleophilie oder Basizität erklärbar ist, wird ein bifunktioneller Angriff des Hypochloritions auf das Sarinmolekül angenommen.



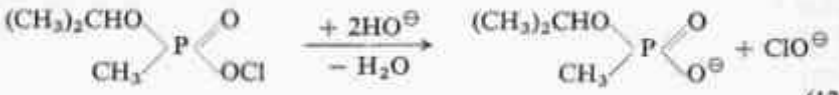
(12.49)

Die relativ hohe Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Reaktionsstufe und die Wahrscheinlichkeit des bifunktionellen Angriffs führen zu der Annahme, daß das Hypochlorition wegen seiner Polarität mit seinem positivierten Chlor als elektrophiler Katalysator wirkt und zugleich ein nukleophiles Reagens ist, das als solches mit dem Sauerstoff angreift.
In der ersten Stufe der Reaktion erfolgt die Substitution von Fluor durch das Hypochlorition.



(12.50)

Diese Umsetzung ist geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion. Hier bildet sich ein Intermediärprodukt, das sehr schnell hydrolysiert wird bzw. in das Phosphonatanion zerfällt.



(12.51)

Da es bei dieser Reaktion auf die Konzentration der Hypochloritionen ankommt und diese vom Cl_2—HOCl—$ClO^{\ominus}$-Gleichgewicht abhängig ist, ist sie pH-abhängig. Beim pH-Wert 7 ist nur $^1/_8$ der Cl_2-Konzentration zur Entgiftung notwendig als beim pH-Wert 6 bzw. beim pH-Wert 8 nur $^1/_3$ der Cl_2-Konzentration des pH-Wertes 7.
Analog zu den Hypochloritionen fördern Chromat-, Molybdat- und Wolframatanionen ($CrO_4^{2\ominus}$, $MoO_4^{2\ominus}$, $WO_4^{2\ominus}$), wenn auch nicht so effektiv, die Sarinhydrolyse. Ursache ihrer katalytischen Wirkung sind die Bildung komplexer Übergangsverbindungen, die wegen ihrer Polarität den nukleophilen Angriff der Wassermoleküle auf das P-Atom begünstigen. Es handelt sich dabei um Anionen, die auch eine Neigung zur Bildung unlöslicher Komplexe mit Phosphationen zeigen. Andere Anionen, z. B. das Thiosulfation ($S_2O_3^{2\ominus}$), das eine starke Nukleophilie hat, beschleunigen die Hydrolyse der Fluorphosphororganyle nicht. Das trifft auch auf das Permanganation ($MnO_4^{2\ominus}$) zu.

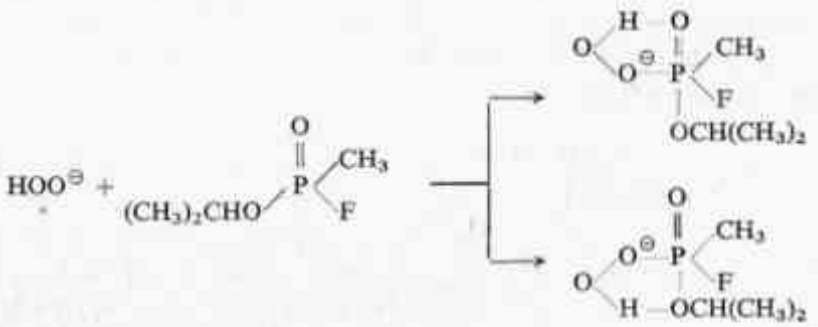
Reaktionen mit Wasserstoffperoxid

Sarin, wie auch andere Alkylfluorphosphate, reagiert leicht mit Wasserstoffperoxid und mit Peroxiden. Diese Umsetzungen können sowohl zur Entgiftung als auch in der Analytik der Phosphororganyle Anwendung finden.
Der Reaktionsmechanismus entspricht der der basischen Hydrolyse. Die Reaktion ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Die optimalen Reaktionsbedin-

Tabelle 12.7
Reaktionszeiten für die 50- und 99%ige Hydrolyse von Sarin in wäßrigen Chlorlösungen verschiedener Konzentrationen bei 25 °C in Abhängigkeit vom pH-Wert
Sarinkonzentration: 30 mg · l^{-1}

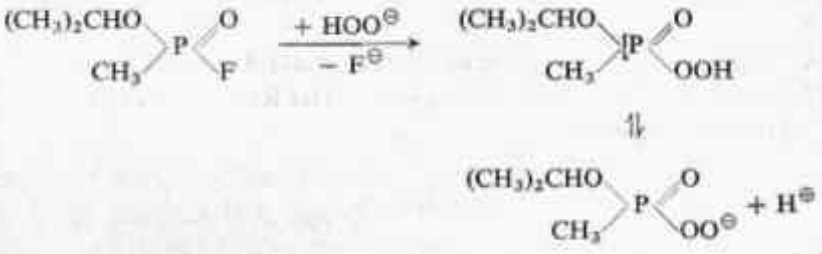
Aktivchlorkonzentration mg · l^{-1}	pH	Hydrolysezeit in min	
		50%	99%
700	5	30	–
	6	3	–
200	5	96	640
	6	11	70
70	7	4	–
20	7	19	125
10	8	12	80
4	9	19	125

gungen liegen im alkalischen Bereich bei pH $\geqq$ 8,4; damit ist die Aktivität den Peroxidionen zuzusprechen.
Die abnorm schnelle Reaktion der Perhydroxidionen mit Sarin ist auf die Wasserstoffbindung mit dem Phosphorylsauerstoff oder mit dem der Alkoxygruppe zurückzuführen.



(12.52)

Bei der Reaktion bilden sich die Peroxyphosphonsäuren bzw. die Perphosphonationen, die sehr schnell zerfallen und in geeigneten Medien als Oxydationsmittel reagieren.

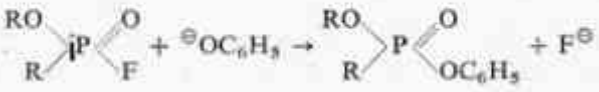


(12.53)

Die bisher präparativ hergestellten Peroxysäuren phosphororganischer Verbindungen waren sehr instabil und verpufften nach kurzem Stehen.
Beim pH 7,4 verringert sich die Hydrolysehalbwertzeit des Sarins durch einen Zusatz von 0,1% H_2O_2 von 8 h auf 84 min, beim pH 8,4 in wäßrigen Phosphatlösungen von 84 min auf 12 min. Zur Entgiftung der Alkylfluorphosphonate werden 3% alkalische Perhydroxidlösungen empfohlen. Analytisch benutzt man Harnstoffperoxid, Bariumperoxid, Natriumperoxid und andere.

Reaktionen mit Phenolen

Die Fluorphosphonate reagieren im alkalischen Medium mit Phenol bzw. mit dem Phenolatanion zu monophosphorylierten Phenolabkömmlingen nach

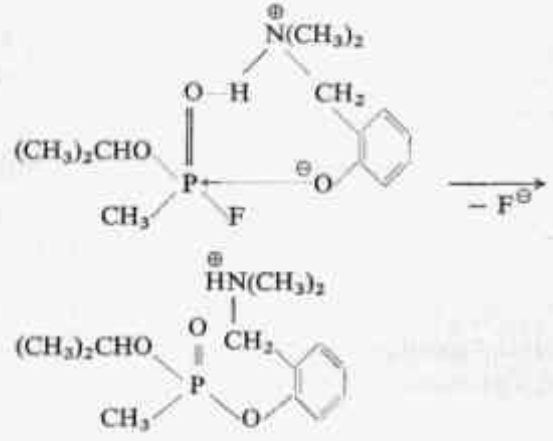


(12.54)

Bei Zimmertemperaturen verläuft die Reaktion mit Sarin in wäßriger Lösung relativ langsam und ist für die Entgiftung praktisch ungeeignet. Etwas günstigere Reaktionsbedingungen schafft man sich mit alkoholisch-wäßrigen Lösungen.
Bedeutend schneller reagiert das 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin) mit Sarin und seinen analogen Verbindungen. Die aktive Seite dieser Reaktion ist das Monophenolatanion, das als nukleophiles Reagens das P-Atom angreift, aber zugleich durch eine Wasserstoffbindung zum Phosphorylsauerstoff oder zum F-Atom intramolekular katalytisch wirksam wird.

(12.55)

Zuerst bildet sich über die Wasserstoffbindung ein intermediäres Anlagerungsprodukt (saure Katalyse), und in der Folge wird durch die Reaktion mit dem elektrophilen Reaktionszentrum des Sarins die P-F-Bindung gespalten und das Phosphorylierungsprodukt, O-Hydroxyphenyl-O-isopropyl-methylphosphonat, gebildet.
Schneller als das 1,2-Dihydroxybenzol reagiert das 1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol).
Gleichfalls schneller als das Phenolation reagiert das Anion des Ammoniumsalzes vom 2,N,N-Dimethylaminomethyl-hydroxybenzol. Der Reaktionsmechanismus ähnelt dem des 1,2-Dihydroxybenzols.

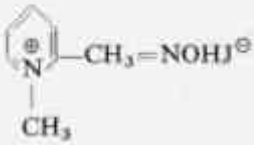


(12.56)

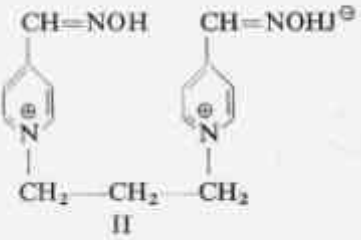
Reaktionen mit Hydroxylaminderivaten und Oximen

Seit vielen Jahren sind die Reaktionen verschiedener Stickstoffverbindungen Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten, weil manche die Eigenschaft haben, die phosphorylierte ChE zu reaktivieren. Die bekanntesten, zugleich auch die typischen Verbindungen unter vielen sind das PAM, N-Methylpyridinium-(2)-aldoxim-jodid

(12.57), das TMB-4 (Trimedoxim), 1,3-Bis-(4-hydroxyiminomethylpyridinium)-propandibromid (12.58) und das Obidoxim, das Dichlorid des Bis-[4-hydroxyiminomethyl-pyridinium-(1)-methyl]äthers

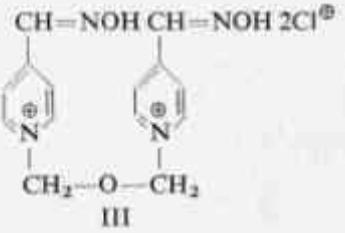


(12.57)



II

(12.58)



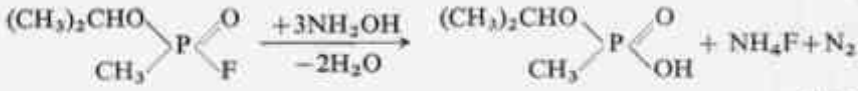
III

(12.59)

Wie Tabelle 12.6 zeigt, wird durch das Hydroxylamin die Sarinhydrolyse beträchtlich gefördert. Seine Basizität läßt eigentlich eine schnellere Hydrolyse erwarten. Die aktive Verbindung ist das Hydroxylamin selbst und nicht sein Ion. Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsstufe ist

(12.60)

Die Gesamtreaktion verläuft nach

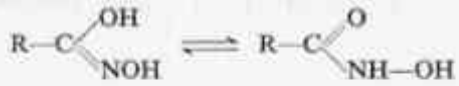


(12.61)

Hydroxylaminderivate beschleunigen die Hydrolysegeschwindigkeit mehr als das Hydroxylamin selbst. Dabei handelt es sich um drei Verbindungstypen:

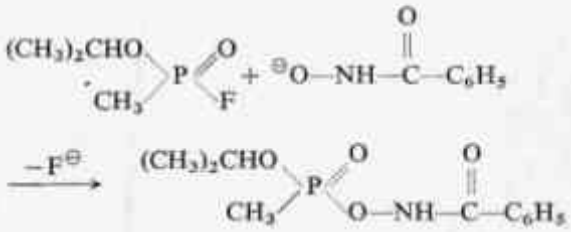
- die Hydroxamsäure, R—CO—NH—OH,
- die Aldoxime, R—CH=N—OH und
- die Ketoxime, $(R)_2$—C=N—OH.

Die Hydroxamsäuren sind sowohl Basen als auch Säuren,



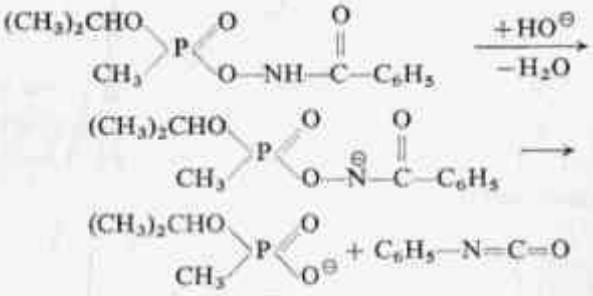
(12.62)

und man spricht ihre Reaktivität mit den Phosphororganylen der Oximform bzw. dessen Anion zu, da die schnellsten Reaktionsgeschwindigkeiten im schwach alkalischen Medium (pH 7,5 bis 7,6) liegen. Sehr effektive Katalysatoren für die Sarinhydrolyse sind die p-Methoxybenzhydroxamsäure, die Benzhydroxamsäure und die O-N,N-Dimethylaminobenzhydroxamsäure.
Geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion ist die erste Stufe nach



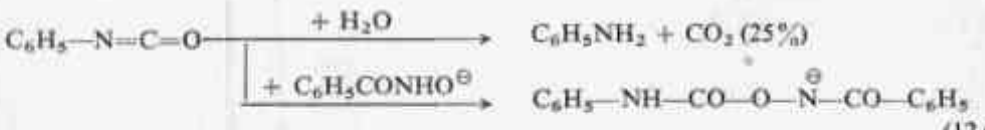
(12.63)

Die Anwesenheit der Hydroxydionen bewirkt eine Umlagerung des phosphorylierten Hydroxamats in die Hydroximform, die wegen ihrer Unbeständigkeit zerfällt. Es bilden sich das Phosphonatanion und das betreffende Alkylisozyanat, hier das Phenylisozyanat.



(12.64)

Das Isozyanat reagiert weiter nach



(12.65)

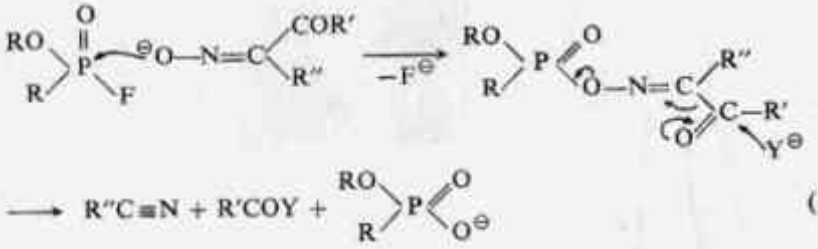
In Tabelle 12.8 sind die Hydrolysehalbwertzeiten von Sarin in Anwesenheit einiger ausgewählter Hydroxamsäuren bei pH 7,6; 30 °C nach STEINBERG u.a. angegeben.
Die katalytische Wirkung der quarternären Verbindungen ist geringer.
Einige Oxime stehen in ihrer katalytischen Wirksamkeit den Hydroxamsäuren nicht nach. Bei den Aldoximen handelt es sich um Verbindungen, die als Substituenten heterozyklische Ringe, besonders das Pyridin (12.57 bis 12.59), enthalten. Von den

Tabelle 12.8

Substanz[1])	Zeit für 50%ige Hydrolyse von Sarin[2]) in min
ohne	etwa 300
Benzhydroxamsäure	2
p-Methoxyhydroxamsäure	0,6
Nikotinhydroxamsäure	3,4
Nikotinhydroxamsäuremethyljodid	5
Isonikotinhydroxamsäure	2,8
Isonikotinhydroxamsäure-methyljodid	7,5

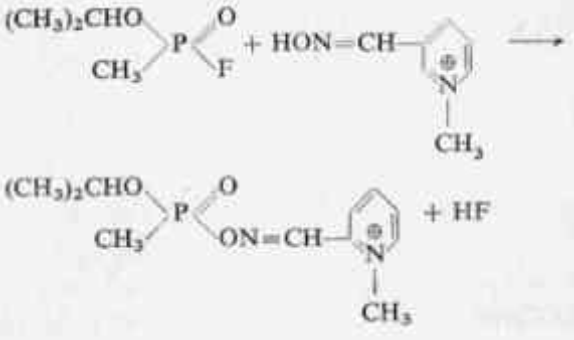
[1]) Konzentration etwa 10^{-2} M.
[2]) Konzentration $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ M.

Ketoximen sind die effektivsten die Monoxime aliphatischer α-Diketone (Alkandione in 1,2-Stellung) wie Hydroxyiminoazeton, $CH_3—CO—CH=N—OH$, oder das Diazetylmonoxim, $CH_3—CO—C(CH_3)=N—OH$ (DAM).
Bei der durch Oxime bzw. Oximate beeinflußten Sarinhydrolyse entsteht neben dem Fluorid, der Karboxylsäure und dem Nitril das O-Isopropylmethylphosphonat.



(12.66)

Auch hier liegen die günstigsten Reaktionsbedingungen im schwach alkalischen Bereich um pH 7,6.
Die bei der Reaktion mit PAM nach



(12.67)

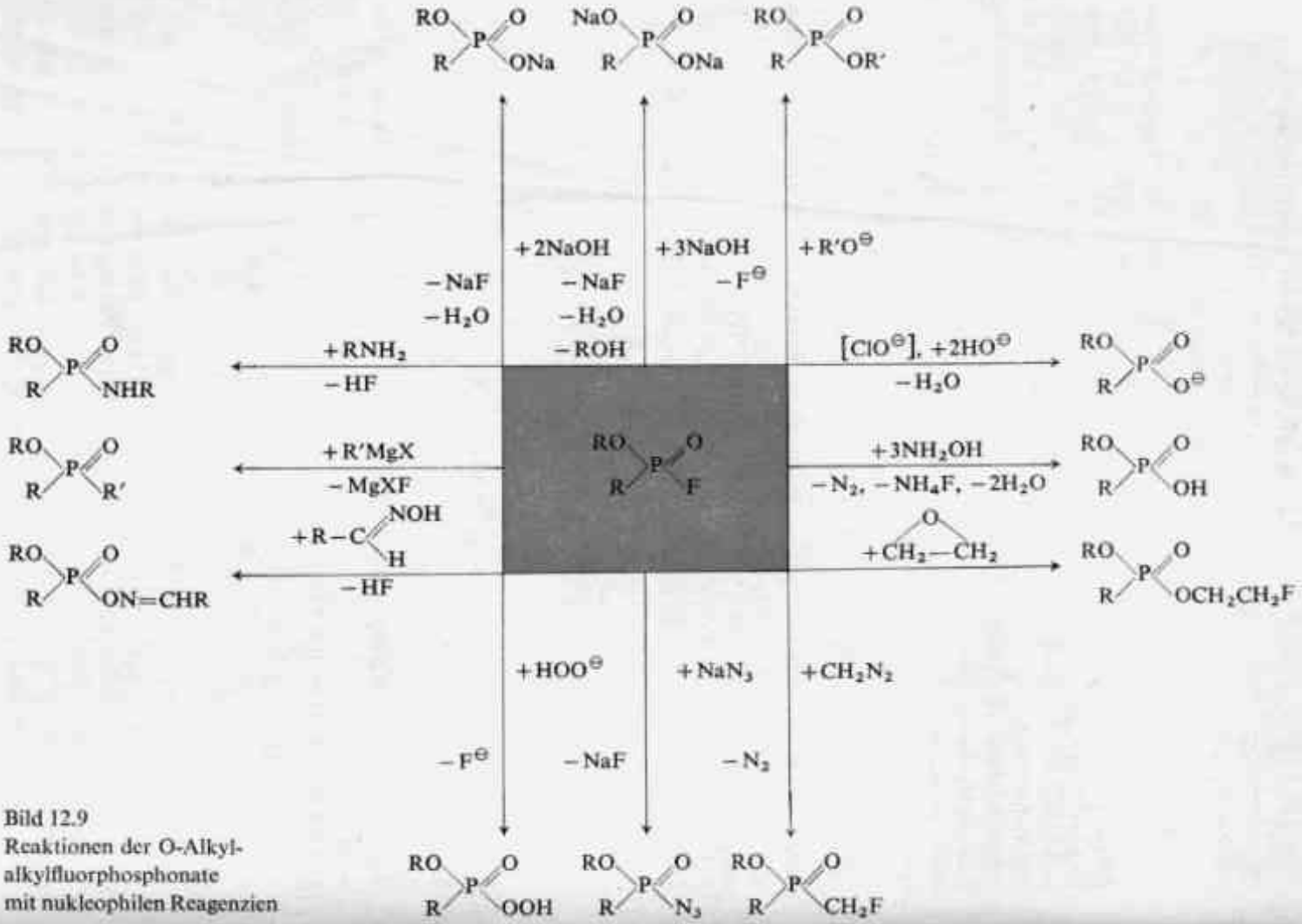


Bild 12.9
Reaktionen der O-Alkyl-alkylfluorphosphonate mit nukleophilen Reagenzien

gebildete instabile Zwischen verbindung, das phosphorylierte N-Methylpyridinium-(2)-aldoximjodid, hat eine stärkere Anticholinesterasewirkung als die Ausgangsverbindung Sarin.

Reaktionen mit Aminen

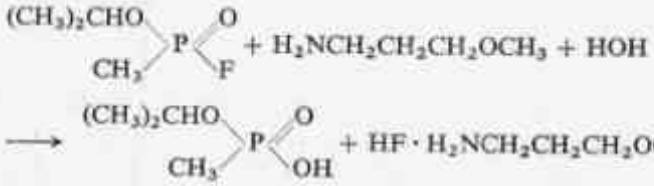
Bei den bisher angeführten Reaktionen zur Förderung der Sarinhydrolyse waren die Reagenzien Sauerstoff-Nukleophile. Die Sauerstoffanionen wirkten nukleophil auf das P-Atom, und durch sie bildeten sich phosphorylierte Verbindungen im Übergangszustand mit unterschiedlicher hydrolytischer Stabilität. Im Gegensatz dazu sind die Amine allgemeine Basenkatalysatoren für die Hydrolyse von Alkylfluorphosphonaten. Durch die Anwesenheit primärer Mono- und Diamine wird Sarin in wäßrigen Lösungen schneller hydrolysiert als normal. Die Reaktivität der einzelnen Amine ist von ihrer Basizität abhängig. Auch monoprotonisierte Diamine oder das Hydrazin, ein α-Amin, sind in ihrer katalytischen Wirkung kaum besser als die ungeladenen oder nicht-α-primäre Amine gleicher Basizität.
Epstein und andere fanden für die Sarinhydrolyse mit ausgewählten Aminen folgende Geschwindigkeitskonstanten [nach J. Am. Chem. Soc., *92* (25) (1970), S. 7379–7393].

Tabelle 12.9

Amin	pK_a	pH-Bereich	Konzentrationsbereich	k_2
			$mol \cdot l^{-1}$	$l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
$C_2H_5ONH_2$	4,83	5,7–6,4	0,08–0,10	0,009
$NH_2(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}H_3$	7,20	7,0–7,4	0,03–0,08	0,37
$H_2N—NH_2$	8,10	7,0–8,5	0,04–0,06	0,81
$H_2N(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}H_3$	8,80	7,5–8,5	0,04–0,15	0,97
$C_6H_5—CH_2NH_2$	9,49	7,9–8,6	0,05–0,09	2,04
$CH_3O—C_6H_4—CH_2NH_2$	9,57	7,5–8,6	0,07–0,15	2,46
$CH_3O(CH_2)_3NH_2$	10,13	8,5–8,8	0,14–0,17	4,28
$C_2H_5O(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$	10,16	7,9–8,6	0,07–0,22	4,15

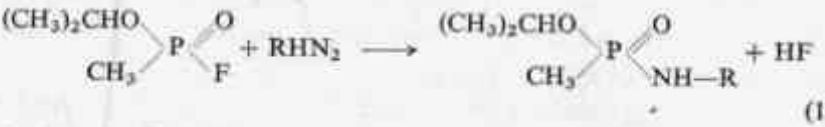
Für das nichtprotonisierte 1,3-Propandiamin ($pK_a = 10{,}43$) wird für die Hydrolysegeschwindigkeit der Reaktion 2. Ordnung die Geschwindigkeitskonstante k_2 mit etwa $12{,}1 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ angegeben. Bei den Reaktionen mit Aminen bildet sich in allen Fällen im wäßrigen Medium durch die Substitution des Fluors und des rapiden hydro-

lytischen Zerfalls der Übergangszustände das Phosphonat bzw. die O-Isopropylmethylphosphonsäure



(12.68)

Die Reaktionen zwischen den Aminen und Sarin, wie überhaupt mit Fluorphosphonaten, verlaufen im nichtwäßrigen Medium sehr langsam. Es bilden sich beständige, in Wasser unlösliche Verbindungen. Bei Zimmertemperatur reagieren nur primäre Amine. Die Reaktionen, die nach



(12.69)

verlaufen, sind zur Entgiftung von Sarin nicht geeignet. In universell wirkenden aminhaltigen Entgiftungsmittelsystemen sind die zur Substitution des Fluors führenden Aminreaktionen der Reaktion mit den wirksamen Komponenten völlig untergeordnet. Wie gering die Nukleophilie der Amine in nichtwäßrigen Lösungen ist, zeigt die Reaktion von Sarin mit Äthanolamin in Chloroform, bei der sich nicht das stickstoffphosphonylierte Produkt, sondern das sauerstoff-phosphonylierte bildet, analog den Reaktionen mit Alkoholaten. Mit β-Phenylaminoäthan konnte in Azetonitril nach DAVIS und anderen bei 25 °C nach 18 h keine Reaktion mit Sarin festgestellt werden.

Reaktion mit Alkoholaten

Mit den Alkoholaten reagiert Sarin allein nicht oder nur in kaum meßbaren Mengen, wohl aber mit den Alkoholatanionen. Da Sarin mit seinem elektrophilen Zentrum am P-Atom leicht mit Nukleophilen reagiert, geht es mit Alkoxidionen, $RO^{\ominus}$, je nach deren Basizität in sehr schnell ablaufende Reaktionen ein.

Nach DAVIS und anderen beträgt die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die Reaktion zwischen Sarin und Methoxidionen in Methanol etwa $40\,l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Die Reaktionen verlaufen außergewöhnlich schnell in Abwesenheit von Wasser und besonders in Gemischen aus neutralen und basischen Lösungsmitteln, die selbst assoziieren. Mit solchen Gemischen lassen sich alle bekannten Kampfstoffe entgiften. Sie haben als reaktive Komponente meist Alkalialkoholate der Alkoxy- und Aminoalkohole.

Durch Alkoholate bzw. Alkoxidionen bildet sich mit Sarin der Diester der Methylphosphonsäure

(12.70)

bzw. kann es noch zum Austausch der Propoxygruppe durch das Alkoxidion kommen.

Bild 12.10 gibt einen Überblick über Reaktionen der Alkylfluorphosphonate mit nukleophilen Reagenzien.

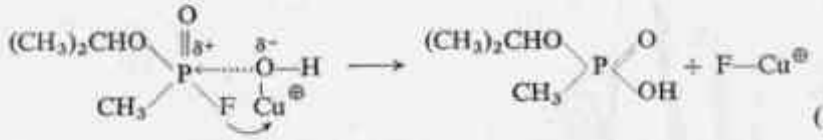
Elektrophile Reaktionen

Die interessierenden elektrophilen Reaktionen beschränken sich im Prinzip auf solche, bei denen durch Elektrophile die Sarinhydrolyse oder die Hydrolyse analoger Fluorphosphororganyle gefördert wird.

Viele Metallionen, z. B. Magnesium-, Kupfer-, Kobalt-, Mangan-, Cer-, Aluminium- und Kalziumionen, beschleunigen die Sarinhydrolyse. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration deutet darauf hin, daß die katalytische Aktivität den Aquomonohydroxokomplex-Ionen zuzusprechen ist, die sich durch Dissoziation der hydratisierten Metallionen bilden. Die Metallhydroxokomplexe, z. B. $[Cu(OH)(H_2O)_3]^{\oplus}$, $[Ce(OH)(H_2O)_5]^{2\oplus}$ oder $[Mn(OH)(H_2O)_5]^{\oplus}$, sind im schwach alkalischen bzw. neutralen Bereich (pH 6 bis 8) wirksamer als die Hydroxidionen.

Im alkalischen Medium werden die Metallionen als Hydroxide gefällt. Sie verlieren damit ihre katalytische Eigenschaft, die auch im sauren Medium durch die Protonisierung verlorengeht. Es genügen relativ kleine Metallionenkonzentrationen, um in diesem pH-Bereich die Sarinhydrolyse zu beschleunigen. Bei einem pH 6,5 (25 °C) verringert sich die Hydrolysehalbwertzeit von Sarin in Wasser nach EPSTEIN von etwa 175 h nach einem Zusatz von 1 ppm $Cu^{2\oplus}$ auf 2 h.

Die Metallionen katalysieren elektrophil indirekt durch die Bildung der Metallaquohydroxokomplex-Ionen den nukleophilen Angriff der Hydroxidionen auf das P-Atom im Sarin. Das geschieht bifunktionell



(12.71)

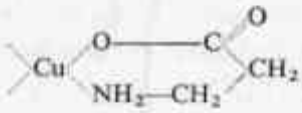
bzw. über intermediäre Verbindungen wie

(12.72)

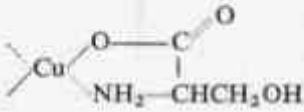
(12.73)

wobei sich in beiden Fällen die Polarität des Fluorphosphonats vergrößert.

Werden an Stelle der Liganden in den natürlich gebildeten Aquohydroxokomplexen organische Stickstoffverbindungen oder 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-dinatriumsulfonat (vgl. Tab. 12.10) eingeführt, so wird die Sarinhydrolyse wesentlich schneller beschleunigt. Voraussetzung ist, daß es sich um Chelatkomplexe handelt, von denen die wirksamsten die Kupferchelate, besonders die vom Typ $Cu^{2+}X$ (X=Chelatbildner) sind. Chelatbildner, die alle Valenzen des Kupfers absättigen, fördern die Hydrolyse weniger. Es handelt sich um solche Komplexe, die am zentralen Cu-Atom ionogen gebunden sind und ihre Neutralgruppe koordinativ betätigen, z. B. die Kupferchelate der 3-Aminopropansäure (β-Alanin, 12.74) und die (±)-2-Amino-3-oxypropansäure [(±)-Serin, 12.75].

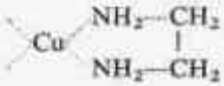


(12.74)

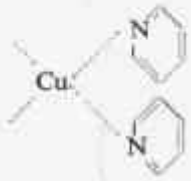


(12.75)

Treten in den Kupferchelaten als Liganden Diaminoäthan (12.76), 2,2'-Dipyridyl (12.77) und weitere auf,

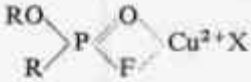


(12.76)



(12.77)

die am Cu-Atom nur koordinativ gebunden sind, so sind das die effektivsten Katalysatoren. Sie wirken vermutlich durch Bildung von Übergangskomplexen.



(12.78)

Tabelle 12.10 enthält einige ausgewählte Metallchelatkomplexe und gibt Auskunft über ihre katalytische Wirksamkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentrationen (nach COURTNEY u. a.).

Das Beispiel des Hydroxyäthyldiaminoäthan-Kupfer-Komplexes zeigt, daß mit zunehmender Konzentration die Geschwindigkeit der Sarinhydrolyse bei gleichbleibendem pH zunimmt. Bei gleichen Konzentrationen nimmt die Geschwindigkeit mit zunehmendem pH innerhalb des erforderlichen pH-Bereiches zu.

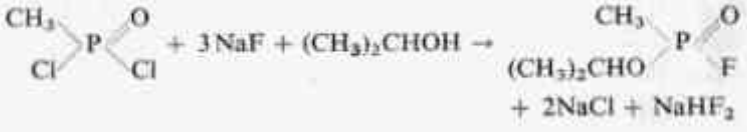
Tabelle 12.10 Beschleunigung der Sarin-Hydrolyse durch Metallchelatkomplexe (25 °C)

Metallchelat		pH	Konzentrationen µmol/l			50%ige Hydrolyse in min
Metall	Ligand		Metall	Ligand	Sarin	
Cu (II)	N,N'-Dihydroxyäthyl-diaminoäthan	7	10740	10740	955	4,1
		7,15	1135	1135	950	12,2
		6,1	1250	1250	1050	57
		8,0	1050	1050	1050	11,0
	N-Hydroxyäthyldiamino-äthan	7	10030	10030	970	4,6
		7,0	1020	1020	990	15,5
		6,15	1020	1020	1080	71
		8,0	1010	1010	1100	10,0
	1,2-Diaminoäthan	7,2	980	980	1075	8,0
	1,3-Diaminopropan	7,5	510	501	975	2,1
		7,5	5340	5340	515	1,3
	Bis-1,2-(N-methyl-amino)äthan	7,0	1025	1025	1005	3,5
		7,0	5010	5010	1035	1,7
	Bis-1,2(N,N-dimethyl-amino)äthan	7,0	2425	2425	490	0,5
	1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-dinatriumsulfonat	7,0	1313	1313	729	27
UO_2 (II)	wie oben	7,0	411	722	1404	4,4
La (III)	wie oben	7,0	811	811	1285	52,0
Fe (III)	wie oben	7,0	950	950	855	> 100

Die Reaktionen mit Kupferchelaten hatten für die Entgiftung, besonders für weniger umfangreiche Entgiftungsarbeiten und zur Hautentgiftung, lange Jahre eine gewisse Bedeutung. Das trifft nicht mehr zu, da diese Katalysatoren nicht mit den V-Kampfstoffen reagieren und so bestimmten Forderungen nicht gerecht werden.

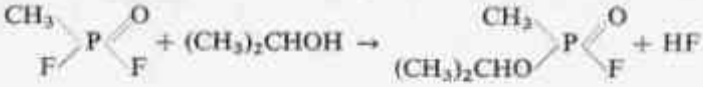
12.2.3.3. Herstellung

Die bekannt gewordenen industriellen Herstellungsverfahren für Sarin benutzen in der Endstufe die Reaktion von Methylphosphonsäuredichlorid mit Propanol-(2) und Natriumfluorid



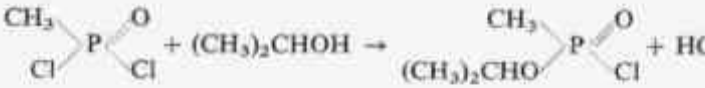
(12.79)

bzw. die Veresterung des Methylphosphonsäuredifluorids mit Propanol-(2)

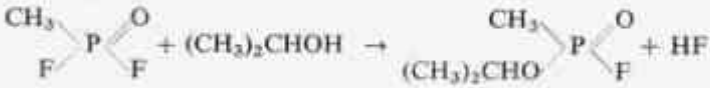


(12.80)

oder die Veresterung beider Methylphosphonsäuredihalogenide mit Propanol-(2) nach



(12.81)

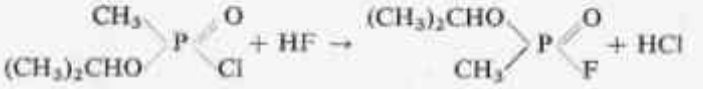


(12.82)

Summarisch ergibt sich für diese Reaktionen

(12.83)

Außerdem ist es möglich, die Fluorierung von O-Isopropylmethylchlorphosphonat mit Fluorwasserstoff zu nutzen.



(12.84)

Die Verfahren unterscheiden sich in der Herstellung der Methylphosphonsäuredihalogenide und nicht zuletzt in den Reaktionsbedingungen für die Endstufe.

Bild 12.10 gibt einen Überblick über Reaktionswege zur Herstellung der Alkylphosphonsäuredihalogenide, die prinzipiell vom Phosphor(III)-chlorid ausgehen.

Zur Sarindarstellung waren im faschistischen Deutschland das sogenannte Salinverfahren und das Transpositionsverfahren entwickelt worden. Beide Verfahren verlaufen über vier Stufen.

In der 1. Stufe (1) des Salinverfahrens wurde absolut wasserfreies Methanol mit Phosphor-(III)-chlorid unter Intensivkühlung (0 bis 10 °C) umgesetzt. Das Dimethylphosphit wurde in einer benzolischen oder methanolischen Lösung bei etwa 30 °C in der nachfolgenden Stufe (2) zum 0,0-Dimethyl-methylphosphonat umgesetzt. In Bleireaktoren erfolgte durch Einleiten von Chlor in Gegenwart von Phosphor(III)-chlorid die Dealkylierung und die Herstellung des Methylphosphonsäuredichlorids (3). Die letzte Stufe des Verfahrens (4) lief in einer silberbeschichteten Apparatur ab. Bei 60 °C erfolgte mit überschüssigem Natriumfluorid und mit Propanol-(2) Fluorierung und Veresterung.

Das Transpositionsverfahren unterscheidet sich in der 1. Stufe (1) nicht vom Salinverfahren. Während man durch Intensivkühlung beim letzteren eine Isomerisierung und Kondensation unterband, strebte man sie beim Transpositionsverfahren an, indem auf über 100 °C erwärmt wurde (2). Hier bildet sich ein Gemisch aus 40 % der O-Methyl-methylphosphonsäure und 60 % der Dimethyldiphosphonsäure.

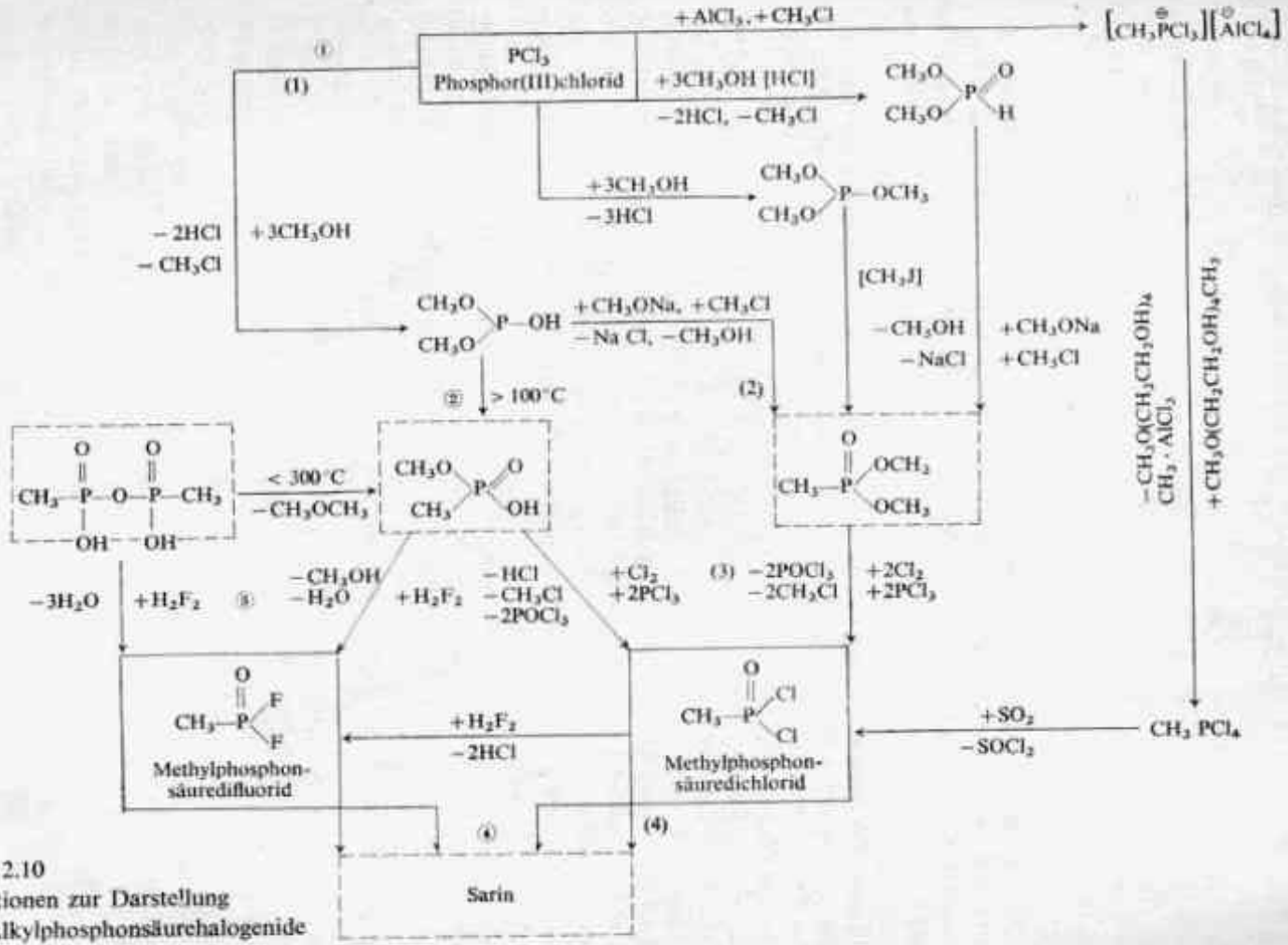
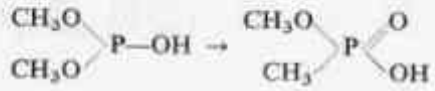
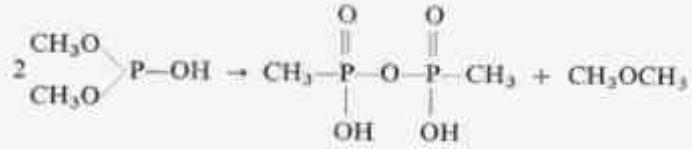


Bild 12.10
Reaktionen zur Darstellung
der Alkylphosphonsäurehalogenide



(12.85)



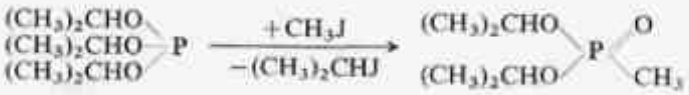
(12.86)

In der 3.Stufe (3) erfolgte die Behandlung des Gemischs bei 70 °C in einer Apparatur aus reinem Silber mit Chlor und Phosphor(III)-chlorid. Durch Einleiten von wasserfreiem Fluorwasserstoff wurde ein Gemisch aus gleichen Teilen des Methylphosphonsäuredichlorids und -fluorids erhalten, aus dem mit überschüssigem Propanol-(2) in der Endstufe Sarin hergestellt wurde.

In den USA änderte man das Verfahren, indem man unmittelbar nach der Isomerisierung und Kondensation das erhaltene Gemisch direkt mit wasserfreiem Fluorwasserstoff bei 100 bis 200 °C unter Druck von 3 bis 25 at nur zum Methylphosphonsäuredifluorid umsetzte, das dann in Gegenwart einer tertiären Base mit Propanol-(2) monoverestert wurde.

In einigen amerikanischen Produktionsstätten wird das Sarin über Methylphosphorylchlorid-Aluminium-Komplexe hergestellt. Die Bildung der Komplexe aus Phosphor(III)-chlorid und Aluminiumchlorid nimmt man in Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Tetrachloräthan, 1,1,2-Trichloräthen oder anderen vor. Die Zersetzung der Komplexe erfolgt in höheren Polyolen, z. B. durch Dimethoxytetraglykol. Mit Schwefeldioxid wird das Methylphosphonsäuretetrachlorid zum Dichlorid überführt, aus dem dann Sarin hergestellt werden kann. Die relativ teuren FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren arbeitet man auf oder verarbeitet sie zu hochwertigen Aluminiumprodukten.

Die Herstellung von Sarin durch Substitution des Chloratoms im O-Isopropyl-methylchlorphosphonat durch Fluor geht vom Methylphosphonsäuredichlorid aus, das mit Propanol-(2) zum 0,0-Diisopropylmethylphosphonat verestert wird. Die Umsetzung des Esters mit Phosgen ergibt das Chlorphosphonat. Leicht zugänglich ist das 0,0-Diisopropylmethylphosphonat durch ARBUSOW-Umlagerung des Triisopropylphosphits mit Jodmethan.



(12.87)

12.2.3.4. Toxische Eigenschaften

Sarin ist ein schnellwirkender Kampfstoff. Vergiftungen entstehen durch Inhalation der Dämpfe oder der Aerosole und durch Resorption durch die unverletzte, besonders aber durch die verletzte Haut. Die Resorption durch die Haut bei Exposition der Dämpfe ist unter Feldbedingungen von höheren Konzentrationen und längeren Einwirkungszeiten abhängig. Sarin wird leicht durch die Schleimhäute der Augen und der Atemwege aufgenommen.

Leichte Vergiftungen treten bei Konzentrationen von 1 mg · min · m^{-3} auf. Sie führen zur Pupillenverengung, die schon bei Konzentrationen ab 0,5 mg · m^{-3} bei Expositionszeiten von 4 min auftreten kann, zu Atembeschwerden, Schwitzen und vermehrtem Speichelfluß. Die Gefechtsunfähigkeit dauert bei diesen Vergiftungen 4 bis 5 Tage. Ist man den angegebenen Konzentrationen mehr als 15 min ausgesetzt, können sie zu schweren, auch tödlichen Vergiftungen führen. Die bei den USA-Streitkräften gültige Minimaldosis zur Sicherheit der eigenen Truppen (Risikogrenze) beträgt 3 mg · min · m^{-3}

Für die außergefechtsetzende Konzentration wird die ICt_{50} mit 40 bis 55 mg · min · m^{-3} angegeben. Hier kommt es zu schweren, eventuell tödlich verlaufenden Vergiftungen. Die Pupillenverengung hält mehrere Tage bis Wochen an. Die Vergiftung äußert sich in starkem Schwitzen, starkem Speichelfluß, Schwindelgefühl im Kopf, Verlangsamung der Sprache und Muskelkrämpfen. Sie tritt nach 1 bis 10 min auf.

Die mittlere letale Inhalationskonzentration, LCt_{50}, wird auf 70 bis 100 mg · min · m^{-3} geschätzt. Bei diesen Konzentrationen tritt der Tod nach 10 bis 20 min durch Herzstillstand ein. Die Vergiftungssymptome wechseln in schneller Folge. In kurzer Zeit sind die Vergifteten bewußtlos. Die LCt_{100} beträgt 150 bis 180 mg · min · m^{-3}. Das Verhältnis LCt_{50}/LCt_5 beträgt für Sarin weniger als 2.

An Tierversuchen bewiesen Punte und andere (Arch. Industr. Health *17* (1968), S. 34), daß eine erhöhte Atemfrequenz als Folge körperlicher Anstrengungen die Toxizität von Sarin und anderen Phosphororganylen beträchtlich erhöht. Bei Ratten betrug bei Expositionszeiten von 10 min die LC_{50} ohne physische Belastung 26,7 mg · m^{-3} und nach Belastung in einem Drehkäfig durch die geleistete Muskelarbeit nur 9,6 mg · m^{-3}. Binenfeld schätzt die Toxizitätswerte für ungeschützte Menschen in Abhängigkeit vom AMV, entsprechend bestimmter Handlungen, wie in Tabelle 12.11 ein.

Die im Gefecht zu erwartenden mittleren Sarinkonzentrationen betragen bis zu 5 LD_{50} und etwa 40 bis 100 mg · m^{-3}. Ungeschützte Personen, die nicht sofort die Atmung einstellen und die Schutzmaske binnen 10 s aufsetzen, haben bei erhöhter körperlicher Belastung (AMV 40 l · min^{-1}) kaum Überlebungschancen.

Nach amerikanischen Angaben rechnet man in Abhängigkeit von der Anzahl der aufgenommenen letalen Dosen nach einer Expositionszeit von 30 s mit dem in Tabelle 12.12 angegebenen prozentualen Anteil von tödlich Sarinvergifteten (nach Armed Forces Chemical Journal, XIV (1960), S. 4).

Sarindämpfe werden von der menschlichen Haut resorbiert. Nach Frederikson

Tabelle 12.11

Handlungen	AMV	ICt_{50}	LCt_{50}	LCt_{100}
	$l \cdot min^{-1}$	$mg \cdot min \cdot m^{-3}$		
in Ruhe	11	50	100	180
in der Verteidigung	24	25	50	90
beim Angriff	77	8	15	30

(Acta derm.-venereol. *38* (1958) S. 1) beträgt die Absorptionsrate 0,001 bis 0,002 mg $\cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Es handelt sich dabei um die in den Blutstrom gelangte Menge Sarin. Die Perkutantoxizität für die Sarindämpfe wird nach SIPRI-Angaben als LCt_{50} mit 12000 $mg \cdot min \cdot m^{-3}$ angegeben. Andere Literaturangaben geben für die Perkutanwirkung mittlere letale Konzentrationen (LC_{50}) von 4000 bei einer Expositionszeit von 15 min, 2500 bei 30 min und 600 $mg \cdot m^{-3}$ für 60 min an.

Die perkutane Toxizität von flüssigem Sarin beträgt für Menschen 30 bis 50 mg/kg Körpergewicht. Man schätzt sie im allgemeinen auf 1700 mg/Mensch. Ein auf die menschliche Haut gelangtes Sarintröpfchen soll reichen, den Geschädigten über mehrere Tage gefechtsunfähig zu machen. Tropfen führen dagegen zu tödlichen Vergiftungen, wenn sie nicht innerhalb 2 min auf der Haut entgiftet wurden. Die Resorption von Sarin wird durch schweißnasse Haut beträchtlich gefördert.

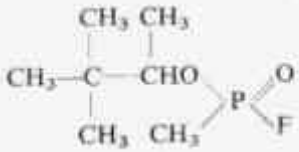
Die orale letale Dosis bei Menschen wird mit 0,14 mg/kg Körpergewicht, teilweise mit 0,04 bis 0,06 mg/kg angegeben. Allgemein schätzt man sie auf 10 mg/Mensch. Eine einmalige Gabe von 0,022 mg/kg führt zu leichten Vergiftungen, deren Symptome bis zu 6 h anhalten. Schon wenig größere Dosen verursachen gefährliche, unter Umständen tödliche Vergiftungen.

Das tödliche Volumen beim Auftreffen flüssigen Sarins auf die Augen soll 0,01 cm^3 betragen.

Tabelle 12.12

LD	Tödlicher Ausgang der Vergiftung in min bei		
	10%	48%	95%
1	4	15	–
2	3	6	15

12.2.4. 0-(3,3-Dimethyl-sek.butyl)-methylfluorphosphonat



(12.88)

Andere chemische Bezeichnungen: 1,2,2,-Trimethylpropyl-methylfluorphosphonat, Methylfluorphosphonsäure-1,2,2-trimethylpropylester, Methylfluorphosphonsäurepinakolylester, 3,3-Dimethylbutoxy-(2)-methylphosphorylfluorid, 3,3-Dimethylisobutylmethylfluorphosphonat, Methanphosphonylfluorpinakolester, Soman

Übliche Bezeichnungen und Abkürzungen: (D) Soman (USA) GD

Bei Kriegsende 1945 befand sich das Soman in Deutschland noch in laboratoriumsmäßiger Erprobung. Die Technologien zur industriellen Herstellung wurden zu dieser Zeit bearbeitet. Hergestellt wurde es von KUHN, einem deutschen Biochemiker.
Soman wurde in den USA als Kampfstoff produziert. Es ist seit langem Gegenstand intensiver pharmakologisch-toxikologischer Untersuchungen.

12.2.4.1. Physikalische Eigenschaften

Soman ist eine farblose Flüssigkeit. Das technische Produkt ist gelbbraun gefärbt. Seine Löslichkeit in Wasser liegt bei 20 °C unter 1,5%. Es erstarrt bei −70 bis −80 °C zu einer glasartigen Masse. Wegen des gegenüber Sarin geringeren Dampfdruckes bzw. geringerer Flüchtigkeit ist Soman seßhafter. Seine Wirkungsdauer nach der Anwendung ist bedeutend länger. Im Sommer ist es bei 15 °C, sonnigem Wetter und leichter Brise 2,5 bis 5 Tage seßhaft. Bei −10 °C und schneebedeckter Erdoberfläche ist mit einer Seßhaftigkeit von 1 bis 6 Wochen zu rechnen. Selbst bei regnerischem und windigem Wetter vergiftet es Oberflächen bei 10 °C für 3 bis 36 h.
Bei hochsommerlichen Temperaturen kann noch mit einer Wirkungsdauer bis zu 15 h gerechnet werden. Soman ist zur Vergiftung von Gelände und Oberflächen besser geeignet als Sarin.
Der Kampfstoff löst sich leicht in Alkoholen, Estern, Ketonen und Halogenalkanen sowie in einigen anderen Kampfstoffen.
Durch poröse Materialien wird das Soman noch mehr adsorbiert als Sarin.

12.2.4.2. Chemische Eigenschaften

Soman ist chemisch äußerst stabil. Wird es in metallischen Gefäßen aufbewahrt, so setzt man Stabilisatoren zu, die die Lagerung über eine längere Zeit garantieren.

Tabelle 12.13. Physikalische Angaben über Soman

F	°C	−70 bis −80
Kp_{760}	°C	167 (190, 200)
Kp_{15}	°C	85
$Kp_{1,5}$	°C	51
p_s bei 20 °C	Torr	0,5 (0,92; 0,8; 0,26; 0,21)
C_{max} bei 20 °C	$mg \cdot l^{-1}$	3,0
Dampfdichte		6,33
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,0131
Löslichkeit in		
– Wasser	%	< 1,5 (1 % bei 0 °C)
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich

Die thermische Stabilität ist mit der des Sarins vergleichbar. Die Thermolyse ist oberhalb 150 °C vollständig.

Der elektrophile Charakter des Reaktionszentrums am P-Atom ist schwächer ausgeprägt, da hier die Elektronendichte größer ist als beim Sarin. Die großvolumige Dimethylbutoxygruppe trägt zur Behinderung nukleophiler Reaktionen bei. Soman reagiert deshalb mit nukleophilen Reagenzien bedeutend langsamer als Sarin und analoge Verbindungen, neigt aber stärker zu Reaktionen mit elektrophilen Reagenzien.

Der langsamere Reaktionsverlauf mit Hypochloritionen, Hydroxidionen und anderen zur Entgiftung geeigneten Substanzen muß besonders bei tieferen Temperaturen bei Entgiftungsarbeiten berücksichtigt werden.

Die Hydrolyse des Somans ist wie die vom Sarin von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. In wäßrigen Lösungen hat das Soman die maximale Stabilität im pH-Bereich 4 bis 6. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Somanhydrolyse ist beim pH 4 am geringsten; hier beträgt die Hydrolysehalbwertzeit bei 30 °C etwa 250 h. Unterhalb pH 4 wie auch mit zunehmender Hydroxidionenkonzentration wird die Hydrolyse beschleunigt. Eine wäßrige Lösung mit einer Konzentration von etwa 100 mg Soman im Liter ist bei 18 °C erst nach 75 Tagen vollständig hydrolysiert.

In Tabelle 12.14 werden einige Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten und -halbwertzeiten von Soman bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen (nach Grochowski und Koreckı) wiedergegeben.

Soman läßt sich wie Sarin mit Alkalihydroxidlösungen mit einer genügend hohen Hydroxidionenkonzentration (pH $\geqq$ 10) gut entgiften. Die saure und basische Katalyse der Hydrolyse liefert als Hydrolyseprodukt den 3,3-Dimethyl-sek.butylester der Methylphosphonsäure.

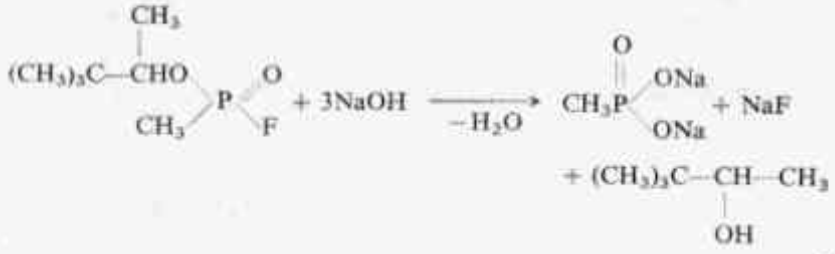
In alkoholischen Alkalilaugen bzw. mit Alkoholaten bildet sich der entsprechende Diester der Methylphosphonsäure.

Tabelle 12.14
Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten und -halbwertzeiten von Soman bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen

pH	Temperatur	k	$t_{1/2}$
	°C	$10^3 \cdot min^{-1}$	min
2,0	30	1,8	385
4,0	30	0,046	15065
7,0	20	0,14	4950
7,0	30	0,28	2457
7,6	20	0,53	1307
7,6	30	1,2	577
10,0	10	20,0	35
10,0	20	58,0	12
7,6	20	0,49	1400[1])

[1]) Nach J. Wolinski und K. Sawicki in Roczniki Chem. *38* (1964) S. 745.

Durch hochprozentige wäßrige Alkalilauge wird die Esterbindung gespalten, und es bildet sich quantitativ das Dinatriumsalz der Methylphosphonsäure nach



(12.89)

Die unter Sarin angegebenen Reaktionen verlaufen mit Soman analog.

12.2.4.3. Herstellung

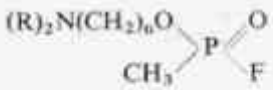
Die Herstellung von Soman erfolgt analog dem Sarin. In der Endstufe werden das Methylphosphonsäuredichlorid oder -difluorid oder beide benutzt.
Der 3,3-Dimethylbutanol-(2) wird aus Propanon-(2) bzw. durch Grignard-Reaktionen aus 2-Methylpropanol (i-Butylalkohol) hergestellt.

12.2.4.4. Toxische Eigenschaften

Die Symptome einer Somanvergiftung gleichen denen einer Sarinvergiftung. Die kumulative Wirkung soll stärker ausgeprägt sein. Die Somanvergiftung läßt sich therapeutisch schwerer behandeln als eine Sarinvergiftung. Ursache dafür ist die schnelle

Alterung der phosphorylierten ChE, die eine Reaktivierung erschwert oder unmöglich macht.
Ungefährliche Konzentrationen liegen für Soman unter $5 \cdot 10^{-4}$ mg · m^{-3}. Leichte Vergiftungen entstehen bei einem Aufenthalt von etwa 15 min in Konzentrationen um $2 \cdot 10^{-2}$ mg · m^{-3}. Die Pupillenverengung, verbunden mit Speichelfluß und Schwitzen, tritt bei 0,5 mg · min · m^{-3} auf. Die Vergiftungen halten bei dieser Konzentration mehrere Tage an, wenn die Expositionszeiten über 2 min hinausgehen.
Die SIPRI und andere Institutionen geben für die außergefechtsetzende Konzentration eine ICt_{50} von 25 mg · min · m^{-3} an. Bei dieser Konzentration treten mittlere bis schwere Vergiftungen auf, die bei nicht rechtzeitiger medizinischer Behandlung tödlich sein können. Wenig höhere Konzentrationen verursachen sehr schwere Vergiftungen (30 mg · min · m^{-3}).
Bei Einatmung des Somans wird die LCt_{50} mit 70 mg · min · m^{-3} angegeben. Diese Angaben beziehen sich auf ungeschützte, körperlich nicht belastete Menschen.
Die in der Literatur angegebenen Werte für die Perkutantoxizität des Somans sind sehr widerspruchsvoll. Nach SIPRI beträgt die LCt_{50} 10000 mg · min · m^{-3}, in anderen Veröffentlichungen wird dieser Wert mit etwa 7500 angegeben. Die perkutane ICt_{50} der Somandämpfe für die unverletzte Haut beträgt etwa 4000 mg · min · m^{-3}. Bei Expositionszeiten von 15 bis 20 min sollen 500 mg · m^{-3} perkutan tödlich sein.
Beim Auftreffen von flüssigem Soman auf die Hautoberfläche soll die LD_{50} 1000 mg/Mensch betragen. Ältere Angaben beliefen sich auf 100 mg/Mensch. Im allgemeinen werden als Perkutantoxizität 10 bis 20 mg/kg angegeben.
Die für Menschen tödliche orale Dosis wird auf 10 mg/Mensch geschätzt.

12.2.5. O-(N,N-Dialkylaminoalkyl)-methylfluorphosphonate



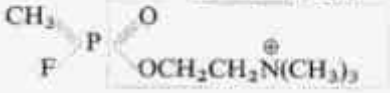
(12.90)

Andere chemische Bezeichnungen: Methylfluorphosphonsäurecholinester, Methylfluorphosphorylcholine
Übliche Bezeichnung: TAMMELINsche Ester

In den fünfziger Jahren wurden im schwedischen Research Institute of National Defence in Sundbyberg im Rahmen von Untersuchungen über potentielle phosphororganische Kampfstoffe durch TAMMELIN und andere verschiedene Cholinester der Methylfluorphosphonsäure synthetisiert und im Institut pharmakologisch-toxikologisch untersucht. Die Erwägungen, phosphorylierte Cholinverbindungen als Kampfstoffe in die engere Wahl zu ziehen, ist ein offensichtlicher Mißbrauch enzymologischer Erkenntnisse für militärische Zwecke. Auf der Grundlage der Erkenntnisse über die biochemischen Vorgänge, die durch das Enzym ChE katalysiert werden, wurden Giftstoffe mit ähnlichem strukturellem Aufbau wie die natürlichen Stoffwechselprodukte hergestellt.

Bei den Verbindungen dieser Gruppe handelt es sich um solche, die in ihrer Konstitution dem Azetylcholin ähnlich sind und die ChE durch ihren Angriff auf das anionische und auf das esteratische Zentrum inaktivieren. Am giftigsten von diesen Verbindungen sind dann auch die quaternären. So ist das O-(N,N,N-Trimethylammoniumäthyl)methylfluorphosphonat (Methylfluorphosphonsäurecholinester) giftiger als die nichtquaternäre Base.

(12.91)

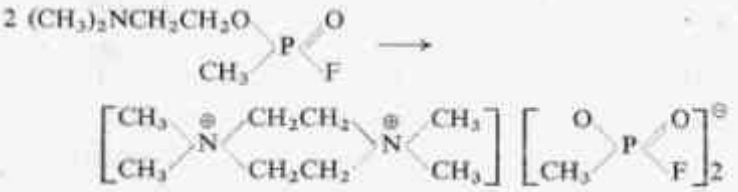


(12.92)

12.2.5.1. Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Dialkylaminoalkylmethylfluorphosphonate sind, frisch hergestellt, bewegliche farblose Flüssigkeiten. Ihre Siedetemperaturen liegen hoch, und sie lassen sich unter Normaldruck nicht unzersetzt destillieren. Die reinen Basen sind unstabilisiert nicht lagerbeständig. In wenigen Wochen zersetzen sie sich bei Zimmertemperatur zu einer hochschmelzenden Substanz gleicher Bruttozusammensetzung.

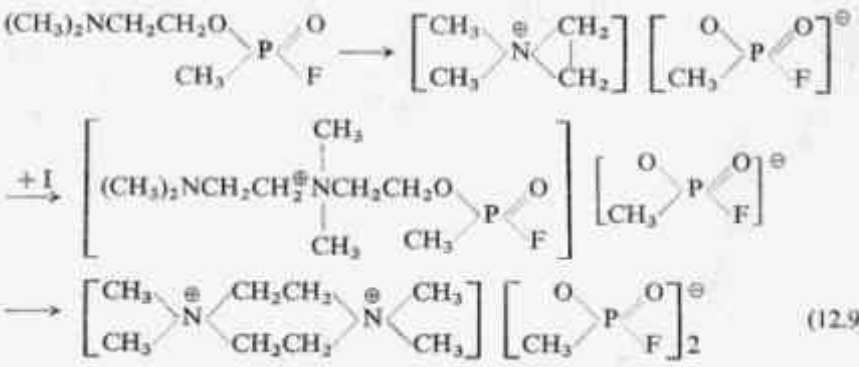
Nach BENSCHOP und anderen bildet sich bei der Zersetzung von O-(N,N-Dimethylaminoäthyl)-methylfluorphosphonat nach



(12.93)

das 1,1,4,4-Tetramethylpiperazinium-bis-(methylfluorphosphonat), Nadeln, die bei > 300 °C schmelzen.

Diese Dimerisierung erfolgt nicht direkt. Sie verläuft anfangs sehr langsam unter Bildung des 1,1-Dimethylaziridiniumsalzes, dessen Kation mit der Ausgangsverbindung zu einem dimeren Produkt reagiert, aus dem sich durch Dealkylierung das zyklische Dimere bildet.



(12.94)

Die analoge N,N-Dimethylaminopropylverbindung erwies sich bei den Untersuchungen in Hexadeuterium-Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel etwa 830mal beständiger.

Die tertiären Dialkylaminoverbindungen sind in Wasser löslich.

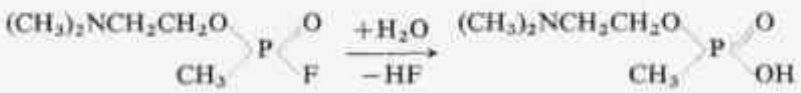
Durch die quaternäre Anlagerung von Methyljodid erhält man die beständigeren und giftigeren Trimethylammoniumverbindungen. Es sind kristalline Stoffe mit eindeutigem Schmelzpunkt. Sie lösen sich in Wasser.

Tabelle 12.15 enthält einige physikalische Angaben von tertiären und quaternären Verbindungen.

Die O-(N,N-Dialkylaminoalkyl)-methylfluorphosphonate hydrolysieren bedeutend schneller als die nichtsubstituierten O-Alkylmethylfluorphosphonate (vgl. Tab. 12.2). Die Geschwindigkeitskonstanten sind bei diesen Verbindungen um so größer, je näher das quaternäre N-Atom am P-Atom steht. Die Ursache dafür ist der kräftige Elektronenentzug durch die Aminogruppe. Dadurch wird eine Reaktion mit Nukleophilen erleichtert.

Die weit geringere Hydrolysebeständigkeit der Fluorphosphonsäurecholinester im Vergleich zum Sarin schränkt ihre mögliche Anwendung als Kampfstoff etwas ein.

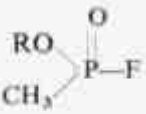
Bei der Hydrolyse, gleich in welchem Medium, wird die P—F-Bindung gespalten. Zu einer Substitution der Cholingruppe kommt es nicht.



(12.95)

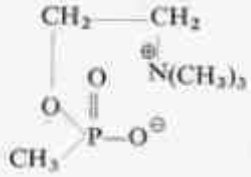
Die Hydrolysehalbwertzeit beim pH 8 beträgt für das O-(N,N,N,-Trimethylammoniumäthyl)-methylfluorphosphonat 9 min, unter den gleichen Bedingungen beim

Tabelle 12.15



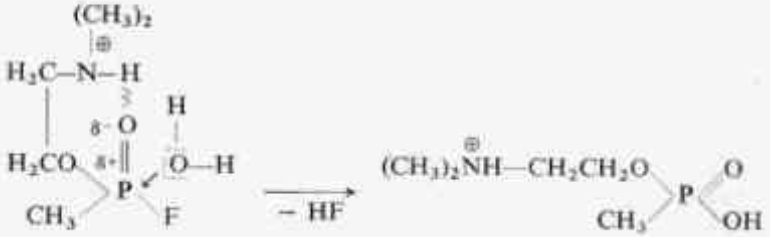
R	Kp	ϱ bei 25 °C	n_D^{25}	Fp[1])
	°C (Torr)	$g \cdot cm^{-3}$		°C
$(CH_3)_2NCH_2CH_2$	40 (0,2)	1,14	1,4130	152
$(CH_3)_2NCH_2CH$ $\quad\quad\quad

Sarin dagegen 320 min. Obwohl die Hydrolyse schneller ist als die des Sarins, sind wäßrige Lösungen der Methylfluorphosphonsäurecholinester 3 h und länger giftiger als wäßrige Sarinlösungen. Daraus resultiert die mögliche Anwendung solcher Verbindungen zur kurzzeitigen Wasservergiftung.
Daß im alkalischen Medium nicht die Cholingruppe substituiert wird, ist auf die Herausbildung einer Betainstruktur zurückzuführen.



(12.96)

die eine gewisse Stabilisierung bewirkt. Die Hydrolyse wird im alkalischen und schwach sauren Medium gefördert, im sauren durch die Protonisierung des N-Atoms.



(12.97)

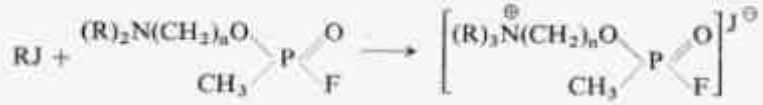
Die Methylfluorphosphonsäurecholinester lassen sich wegen ihrer guten Reaktivität mit nukleophilen Reagenzien sehr leicht entgiften.

12.2.5.2. Herstellung

Die Synthese dieser Verbindungen ist ähnlich der von Sarin oder Soman. In der Endstufe wird vom Methylfluorphosphonsäurechlorid ausgegangen, das in wasserfreiem Äther in Anwesenheit eines tertiären Amins zur Bindung des Chlorwasserstoffs mit den entsprechenden Dialkylaminoalkoholen umgesetzt wird.

(12.98)

Nach der Abtrennung des ausgefallenen Ammoniumchlorids wird das Filtrat unter vermindertem Druck destilliert.
Die Quaternierung der instabilen tertiären Verbindung erfolgt durch Behandlung mit einem Alkylhalogenid in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur nach



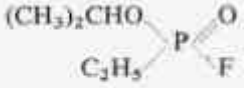
(12.99)

12.2.5.3. Toxische Eigenschaften

Alle Fluorphosphonsäurecholinderivate sind starke ChE-Inhibitoren (vgl. Tab. 12.1). Der gegenwärtig stärkste bekannte ChE-Inhibitor ist das O-(N,N,N-Trimethylammoniumpropyl)-methylfluorphosphonat (pI_{50} 11,0).
Die toxische Aktivität dieser Verbindungen beruht nicht nur auf der Hemmung der ChE, sondern auch auf einer direkten Wirkung auf den Organismus.
Es sind keine Angaben über die Wirkung dieser Verbindungen bei Vergiftungen von Menschen veröffentlicht worden, obwohl sie seit 1955/57 bekannt sind. Die bekannt gewordenen pharmakologisch-toxikologischen Untersuchungen lassen die Schlußfolgerung zu, daß es sich um extrem giftige Phosphororganyle handelt, die als chemische Kampfstoffe nicht unbedeutend sein dürften. Man vermutete mehrfach, daß sich unter diesen Verbindungen die sogenannten F-Kampfstoffe befinden, die ohne Angabe ihrer Konstitution in einigen kapitalistischen Ländern erwähnt werden.
In Tabelle 12.16 sind die von TAMMELIN und FREDERIKSON für Laboratoriumstiere angegebenen Toxizitätswerte als LD_{50} in mg/kg Körpergewicht für die quaternären Verbindungen angeführt.

12.2.6. Weitere Alkylfluorphosphonate

Seit der Darstellung der ersten Alkylfluorphosphonate ist eine große Zahl solcher Verbindungen bekannt geworden, denen man keine größere militärische Bedeutung beimißt als dem Sarin, Soman oder den Cholinderivaten der Methylfluorphosphonsäure.
Als potentielle Kampfstoffe sind unter anderem zu betrachten das sogenannte Äthylsarin und das CMPF.
Das *Äthylsarin* ist das O-Isopropyl-äthylfluorphosphonat.

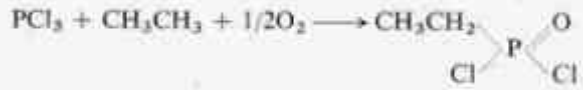


(12.100)

Tabelle 12.16 Toxizität ausgewählter O-(N,N-Dialkylaminoalkyl)-methylfluorphosphonate

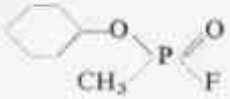
	Mäuse i.p.	Kaninchen i.v.
O-(N, N-Dimethylaminoäthyl)-methylfluorphosphonat	0,10	0,010
O-(N, N-Dimethylaminoisopropyl)-methylfluorphosphonat	0,07	0,008
O-(N, N-Dimethylaminopropyl)-methylfluorphosphonat	0,05	0,006
Sarin	0,42	0,017

Es soll sich technisch leicht aus Phosphor(III)-chlorid durch Reaktion mit Äthan und Sauerstoff über das Äthylphosphonsäuredichlorid herstellen lassen.



(12.101)

Das Äthylsarin ist eine Flüssigkeit mit einer geringeren Flüchtigkeit als Sarin.
Äthylsarin ist etwas weniger giftig als Sarin, die LD_{50} i.p. für Mäuse beträgt 0,69 mg/kg. Die ChE-Inhibationswirkung wird mit $pI_{50} = 8{,}1$ angegeben. Es ist chemisch beständiger, hydrolysiert und reagiert mit nukleophilen Reagenzien langsamer.
Es soll sich beim Äthylsarin um den amerikanischen Kampfstoff GE handeln.
Das *CMPF* ist die Abkürzung für das Zyklohexoxy-methylphosphorylfluorid bzw. O-Zyklohexyl-methylfluorphosphonat.



(12.102)

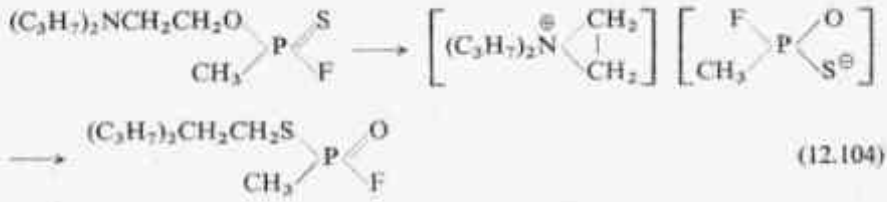
Man vermutet in dieser Verbindung den amerikanischen Kampfstoff GF.
Das O-Zyklohexyl-methylfluorphosphonat ist eine wenig flüchtige, in Wasser praktisch unlösliche Verbindung, die sich analog zum Sarin mit Zyklohexanol herstellen läßt. Sie zählt mit $pI_{50} = 10{,}1$ zu den stärksten ChE-Inhibitoren. Über diese Verbindung findet man in der Literatur keine brauchbaren Toxizitätsangaben, obwohl sie Anfang der fünfziger Jahre in den USA und Kanada näher untersucht wurde.
Das CMPF ist chemisch sehr stabil, hydrolysiert erst in der Wärme oder in Gegenwart nukleophiler Reagenzien.
Eine den O-(N,N-Dialkylaminoalkyl)-methylfluorphosphonaten analoge Thiolverbindung, das *S-(N,N-Di-n-propylaminoäthyl)-methylfluorthiolphosphonat* ($Kp_{0,3}$ 93 °C), wurde von BENSCHOP und Mitarbeitern im militärischen Labor der TNO der Niederlande hergestellt. Seine P—F-Bindung soll außerordentlich labil sein. In schwach alkalischen Lösungen hydrolysiert sie nach

(12.103)

Tabelle 12.17
Physikalische Angaben über Äthylarsin

Kp bei 18 Torr	°C	67–68
p_s bei 20 °C	Torr	0,959
C_{max} bei 20 °C	mg · l^{-1}	8,0
ϱ bei 25 °C	g · cm^{-3}	1,0552

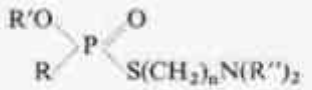
zu einem internalen Salz (Fp 106 °C). Bisher wurden über diesen Verbindungstyp in der Literatur noch keine weiteren Angaben gemacht (!). Sie ist ein starker ChE-Inhibitor und entsteht durch Isomerisation der Thionoverbindung bei Erwärmung auf 120 °C nach



(12.104)

12.3. O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoalkyl)-alkylthiolphosphonate

Anfang der sechziger Jahre nahm man in die Struktur der chemischen Bewaffnung der USA-Streitkräfte den Kampfstoff VX auf. Diese Verbindung gehört als eine von vielen zu den sogenannten V-Stoffen. Unter diesem Begriff ordnet man vor allem Verbindungen mit der folgenden Grundstruktur ein.



(12.105)

Es sind O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoalkyl)-alkylthiolphosphonate. Die ursprüngliche Verbindung, von der alle weiteren Untersuchungen ausgingen, ist das Amiton, das 0,0-Diäthyl-S-(N,N-diäthylaminoäthyl)-thiolphosphat. Diese Substanz wurde zuerst von Gosh und Newsman, Mitarbeiter der britischen Imperial Chemical Industries (ICI), 1955 beschrieben. Bereits seit Anfang der fünfziger Jahre untersuchte man bei der ICI und in anderen Ländern ähnliche Verbindungen. Die Untersuchungen liefen offensichtlich parallel mit den Arbeiten in den militärischen Forschungsstellen in Großbritannien, den USA und in Kanada. Durch die Arbeiten des Schweden Tammelin (1958) und später durch die weiterer Mitarbeiter des gleichen Instituts in Sundbyberg wurden Angaben über Giftigkeit und Eigenschaften dieser Verbindungen bekannt. Diese Untersuchungen ergaben, daß einige Thiolphosphonate giftiger als die Thiolphosphate sind. Da es sich bei diesen Arbeiten grundsätzlich um Substanzen handelte, die sich vom Thiocholin, dem N,N-Dimethylaminoäthanthiol,

(12.106)

ableiten lassen, bezeichnete man sie als phosphorylierte Thiocholinderivate bzw. als Phosphorylthiocholine.

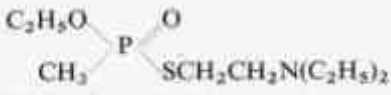
Im April 1961 nahm man in den USA die Großproduktion von VX auf. Seine Zusammensetzung wurde erst 1972/73 in der offenen Literatur bekannt.

In den USA zählt man nach eigenen Angaben ihrer Vertreter im ständigen Ab-

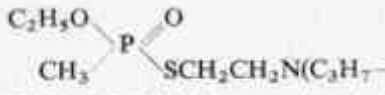
rüstungsausschuß der UNO in Genf (Druckschrift CCD/365 vom 26.6.72; vgl. auch SIPRI, 1973) folgende Verbindungen zu den V-Kampfstoffen.

(12.107)

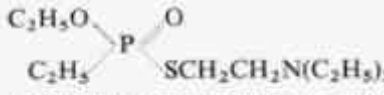
O-Äthyl-S-(N,N-dimethylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat, EDMM;


(12.108)

O-Äthyl-S-(N,N-diäthylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat, VM (Edemo);


(12.109)

O-Äthyl-S-(N,N-diisopropylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat, VX;


(12.110)

O-Äthyl-S-(N,N-diäthylaminoäthyl)-äthylthiolphosphonat, VE;

(12.111)

O-Äthyl-S-(N,N-diisopropylaminoäthyl)-äthylthiolphosphonat, VS; und das Thiolphosphat

(12.112)

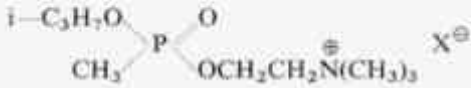
O,O-Diäthyl-S-(N,N-diäthylaminoäthyl)-thiolphosphat, VG (Amiton)

Als potentielle Kampfstoffe kommen noch weitere Verbindungen in Betracht.

12.3.1. Struktur-Wirkungsbeziehungen

Phosphorylierte Cholinderivate sind im Vergleich zu den O-Alkyl-alkylfluorphosphonaten giftiger (vgl. Abschn. 12.2.5.) oder weniger giftig. Wird das Fluor im Sarin durch die Cholingruppe $OCH_2CH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$ ersetzt, so ist die Verbindung, das O-Isopropyl-O-(N,N,N-trimethylammoniumäthyl)-methylphosphonat (12.113), wie auch die analogen Vertreter ungiftig und hat eine LD_{50} i.p. von 210 mg/kg Körpergewicht bei Mäusen (Sarin 0,45 mg/kg).

Tritt an Stelle von Fluor im Sarin eine Thiocholingruppe, so ist diese Verbindung, das O-Isopropyl-S-(N,N,N-trimethylammoniumäthyl)-methylthiolphosphonat (12.114), giftiger als Sarin und hat eine LD_{50} von 0,12 mg/kg



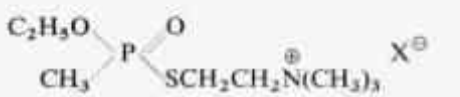
(12.113)

(12.114)

Die giftigsten Verbindungen sind unter den O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoäthyl)-alkylthiolphosphonaten zu erwarten, wenn der Phosphonrest und die Alkoxygruppe ein niederes Alkyl aufweisen. Das O-Äthyl-S-(N,N-dimethylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat (12.115) hat eine LD_{50}von 0,05 mg/kg.

Analog zu den O-(N,N-Dialkylaminoäthyl)-methylfluorphosphonaten sind die quaternären Verbindungen giftiger als die tertiären: Die quaternäre Verbindung von 12.115 (12.116) besitzt eine LD_{50} von 0,026 mg/kg.

(12.115)



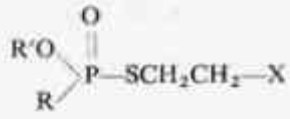
(12.116)

Weitere Vergleiche können mit den Angaben der Tabelle 12.18 angestellt werden. Die für die analogen Thiolphosphate angegebenen Werte lassen erkennen, daß die Thiolphosphonate giftiger sind als diese. Die Beispiele zeigen, auch im Vergleich zu den ungiftigen Cholinderivaten, daß gewisse Konstitutionsveränderungen die biologische Aktivität der Phosphororganyle ändern. Man kann annehmen, daß bei den S-Dialkylaminoalkyl-alkylthiolphosphonaten giftigere Verbindungen auftreten können als die in der Tabelle aufgeführten, etwa auch durch die Anwesenheit von Fluor im Molekül analog den Fluorphosphonaten. Derartige Verbindungen wurden unter anderem in den Niederlanden hergestellt (12.2.6.).

Die V-Stoffe sind alle starke ChE-Inhibitoren. Die durch sie hervorgerufenen Vergiftungssymptome unterscheiden sich nicht von denen, die andere phosphororganische ChE-Inhibitoren verursachen. Nach Aquilonius und anderen erzeugen bei i.v. Applikation letaler Dosen an nicht betäubten Katzen die quaternären Verbindungen im allgemeinen einen stärkeren Speichelfluß und deutliche Faszikulationen. Krämpfe traten nur im Endstadium der Vergiftung auf.

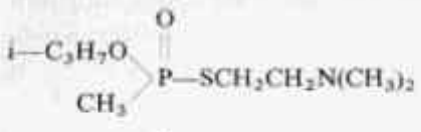
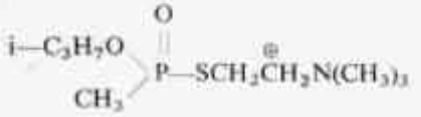
Typisch ist, daß sie mit der ChE langsamer reagieren als Sarin. Im Vergleich zu diesem Kampfstoff entwickelt sich die Vergiftung langsamer, und der Tod tritt verzögert ein (vgl. Tab. 12.18, Aquilonius, St. M., u.a.: Toxic. Appl. Pharmacol. *6* [1964]. S.269 bis 279).

Tabelle 12.18 Inhibitorwirkung und Toxizität bekannt gewordener O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoäthyl)-alkylthiolphosphonate, ihrer quaternären Derivate und einiger analoger Thiolphosphate (nach Literaturangaben)



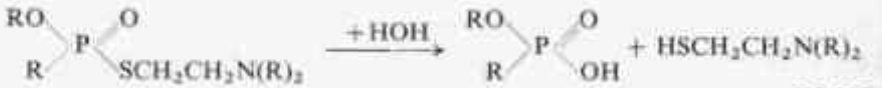
	R	R′	X	pI_{50} (AChE)	LD_{50} (Mäuse) in mg/kg	
					i.p.	s.c.
1	CH_3	C_2H_5	$N(CH_3)_2$	8,8	0,050	0,025
2	CH_3	C_2H_5	$\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$	9,1	0,026	–
3	CH_3	C_2H_5	$N(C_2H_5)_2$	9,5	–	0,022
4	CH_3	i-C_3H_7	$N(CH_3)_2$	8,1	0,27	–
5	CH_3	i-C_3H_7	$\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$	8,4	0,12	–
6	C_2H_5	H	$N(C_2H_5)_2$	7,4	–	–
7	C_2H_5	C_2H_5	$N(C_2H_5)_2$	9,2	–	–
8	C_2H_5O	C_2H_5	$N(CH_3)_2$	7,9	0,53	–
9	C_2H_5O	C_2H_5	$\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$	8,4	0,14	0,50
10	i-C_3H_7O	i-C_3H_7	$N(CH_3)_2$	5,8	50	–
11	i-C_3H_7O	i-C_3H_7	$\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$	6,4	19	–
12	C_2H_5O	C_2H_5	$N(C_2H_5)_2$	7,9	0,5	0,235
13	C_2H_5O	C_2H_5	$\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_3$	8,3	0,17	–
14	Sarin			8,8	0,45	0,20

Tabelle 12.19
Tödlicher Ausgang nach subkutaner Injektion von 2 LD_{50} (Mäuse, nicht betäubt) in min

	31 ± 1
	20 ± 1
Sarin	8 ± 1

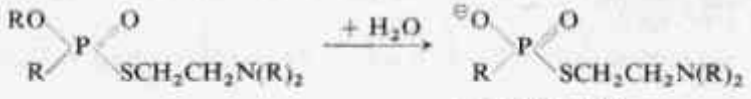
12.3.2. Allgemeine Eigenschaften

Die O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoäthyl)-alkylthiolphosphonate sind als tertiäre Verbindungen geruch- und farblos, auch gelb gefärbte Flüssigkeiten. Ihre Löslichkeit in Wasser ist begrenzt. Sie sind wenig flüchtig und besitzen wegen des geringen Dampfdruckes eine praktisch kaum verwertbare Sättigungskonzentration.
Die quaternären Verbindungen sind farblose, die Jodide schwach gelbliche Kristalle. Sie sind in Wasser löslich. Organische Lösungsmittel lösen die tertiären und quaternären Verbindungen.
Sowohl die tertiären als auch die quaternären Verbindungen sind chemisch äußerst stabil. Sie verhalten sich wie nukleophile Reagenzien und können daher vor allem nur mit Elektrophilen reagieren. In nichtwäßrigen Medien sind nukleophile Reaktionen unter bestimmten Bedingungen möglich.
Die Ursache für die Stabilität gegenüber Nukleophilen ist in der größeren Elektronendichte am Phosphoratom zu suchen. Reaktionen zur Entgiftung müssen besonders die P—S-Bindung, die die schwächste im Molekül ist, angreifen. Reaktionen mit Elektrophilen am Schwefelatom erhöhen die Polarität am P-Atom und tragen zur Lockerung der P—S-Bindung bei.
Die hohe Nukleophilie des S- und N-Atoms (tertiär) ermöglichen elektrophile Reaktionen mit Chlor und auch mit Sulfochloriden. Das S-Atom ist oxydierbar. Ursache für die Quaternierung dieser Verbindungen am N-Atom ist dessen Nukleophilie.
Aus dem oben Angeführten läßt sich ableiten, daß diese Verbindungen sehr hydrolysebeständig sind. Die Geschwindigkeitskonstante für die basische Hydrolyse vom O-Äthyl-S-(N,N-dimethylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat beträgt für die tertiäre Verbindung $k_{OH} = 0{,}083$, für die quaternäre $k_{OH} = 0{,}17\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ (Sarin $k_{OH} = 25{,}8\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$).
Die Hydrolyse verläuft nach



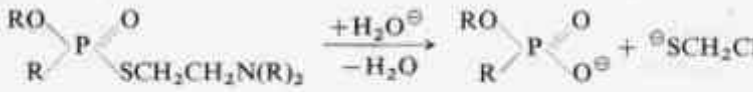
(12.117)

unter Spaltung der P—S-Bindung bzw. P—O-Bindung nach



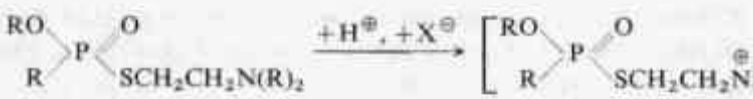
(12.118)

Bei pH < 10 verläuft die Reaktion nach



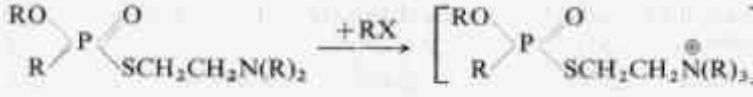
(12.119)

Bei pH 7 betragen die Halbwertzeiten mehr als 350 Tage.
Quantitative Umsetzungen sind erst im stark basischen Medium bei pH < 12 und mit Erwärmung auf 100° C zu erwarten.
Die gute chemische Stabilität ist mit ein wesentlicher Faktor für die lange Wirkungsdauer dieser Kampfstoffe nach ihrer Anwendung. Die natürlichen Einflüsse zur Selbstentgiftung haben keine praktische Bedeutung.
Die Quaternierung der tertiären Verbindungen verläuft sehr schnell, ein Beweis der relativ starken Basizität der Amino-Thiolgruppe. In Säuren bilden sich entsprechende Dialkylammoniumsalze nach



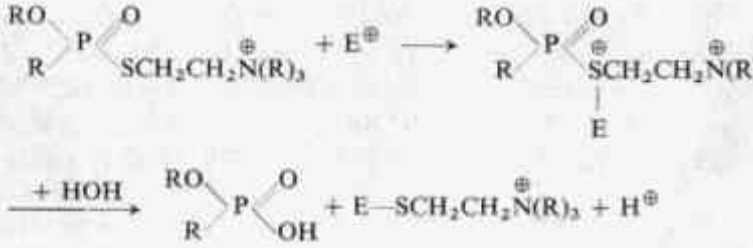
(12.120)

Mit Alkylhalogeniden entstehen die giftigeren Trialkylammoniumverbindungen.



(12.121)

Allgemein verlaufen die Reaktionen mit elektrophilen Reagenzien nach

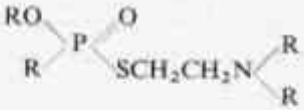


(12.122)

Bei Chlorierungen bilden sich Alkylschwefelchloride, die selbst als Elektrophile nach Addition am Thiolschwefel der Ausgangsverbindung Dithioäther bilden. Durch Oxy-

dation wird die P—S-Bindung gespalten. Es entstehen die Alkylaminoalkylsulfonsäuren. Die elektrophilen Reaktionen in wäßrigen Lösungen verlaufen am günstigsten im Bereich pH 5 bis 9.
In nichtwäßrigen Medien sind Reaktionen mit elektrophilen und nukleophilen Reagenzien möglich.
Die Reaktivität der O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoalkyl)-alkylthiolphosphonate und ihrer quaternären Verbindungen ist abhängig von der Größe der Thiolgruppe und besonders von der Art der Alkylaminogruppe, die die Basizität bestimmt. Je größer diese sind, um so stabiler ist die Verbindung gegenüber Nukleophilen. Der Kampfstoff VX, das O-Äthyl-S-(N,N,N-triisopropylammoniumäthyl)-methylthiolphosphonat, ist chemisch äußerst beständig.
Die V-Stoffe sind thermisch labil. Sie lassen sich unter Normaldruck nicht unzersetzt destillieren, sind aber ausreichend detonationsbeständig.

12.3.3. O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoäthyl)-alkylthiolphosphonate



(12.123)

Andere chemische Bezeichnungen: Alkylphosphonsäure-O-alkyl-(dialkylaminoäthyl)-thiolester, O-Alkyl-alkylphosphonsäurethiolcholinester, Phosphorylthiocholine
Übliche Bezeichnungen: V-Stoffe, V-Kampfstoffe

Die Angaben über Verbindungen dieser Gruppe sind in der Literatur sehr spärlich. Die Eigenschaften dieser Verbindungen lassen sich von den Eigenschaften analoger Verbindungen, die in diesem Abschnitt komplex behandelt werden, ableiten.

12.3.3.1. Physikalische Eigenschaften

Die tertiären flüssigen V-Stoffe sind in Wasser schlecht löslich. Die kristallinen quaternären Verbindungen lösen sich in Wasser. In Tabelle 12.20 sind für die tertiären Verbindungen die ungefähren physikalischen Konstanten angegeben.
Im Temperaturbereich von 7,5 bis 42,4 °C gilt für den amerikanischen Kampfstoff VX die Dampfdruckgleichung (Acta Chim. Scand. Ser. A *28* (1974) 1, S. 83–85)

$$\lg p = 13{,}90 - \frac{5235}{T}.$$

Tabelle 12.20
Physikalische Angaben über V-Stoffe

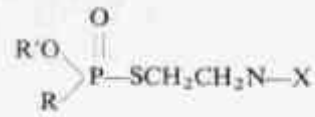
Fp	°C	unter −30
Kp_{760}	°C	über 300
p_s bei etwa 20 °C	Torr	unter 10^{-4}
C_{max} bei etwa 20 °C	$mg \cdot l^{-1}$	um $10^{-3} \ldots 10^{-4}$
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,02 ... 1,08
Löslichkeit in		
– Wasser	%	1 ... 5 (0,05)

Im folgenden sind die danach berechneten Werte für den Dampfdruck und für die Sättigungskonzentration angeführt:

t	°C	10	15	20	25	30
p_s	10^{-4} Torr	0,26	0,54	1,10	2,19	4,27
C_{max}	10^{-3} mg · l^{-1}	0,4	0,8	1,6	3,1	6,0

Die Sättigungskonzentration bei 25 °C wird mit $(3{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3}$ mg · l^{-1} angegeben. Die V-Stoffe können wegen des geringen Dampfdrucks nur als Aerosol bzw., um Flüssigkeitswirkungen hervorzurufen, als Spray zur Anwendung kommen. Das setzt die Verwendung der tertiären Verbindungen bzw. von Lösungen der quaternären voraus. Wegen der geringen Flüchtigkeit bildet sich nach der Anwendung eine Verdampfungswolke nur bei sehr heißem Wetter und unter tropischen Bedingungen.
Die Seßhaftigkeit der V-Stoffe auf Oberflächen und im Gelände ist sehr lang. Sie ist abhängig vom Anwendungsverfahren, von den vergifteten Oberflächen und von anderen Faktoren. Die Vergiftungsgefahr ist bei glatten Oberflächen größer als bei porösen. Die V-Stoffe dringen leicht in poröse Materialien und auch in Pflanzen ein. Aus porösen Materialien diffundieren sie durch aufgenommene Feuchte und vergiften wieder die Oberflächen. V-Stoffe sind hygroskopisch.
Deshalb und wegen der Nichthydrolysierbarkeit besteht eine ernsthafte Kontaktgiftgefahr nach der Anwendung, besonders bei Berührung mit nasser oder stark feuchter Erde. Auf diese Weise kann der Kampfstoff durch die Bekleidung dringen.
Nach Angaben der SIPRI rechnet man bei 15 °C, sonnigem Wetter mit einer Seßhaftigkeit der V-Kampfstoffe von 3 bis 21 Tagen, bei 20 bis 25 °C von 3 bis 7 Tagen. Im Winter bei −10 °C, schneebedeckter Erdoberfläche und Sonne kann die Seßhaftigkeit 1 bis 16 Wochen anhalten. Bei stärkeren Winden verkürzt sich die Zeit der Vergiftungsgefahr auf Stunden. So hält sie bei windigem, regnerischem Wetter und 10 °C etwa 1 bis 12 h an.
Die flüssigen V-Stoffe entsprechen in ihrer Konsistenz etwa der vom Motorenöl. Sie sind gut in organischen Lösungsmitteln löslich und fettlöslicher als Sarin oder Soman.

Tabelle 12.21 Physikalische Konstanten von ausgewählten V-Stoffen (nach Literaturangaben)



R	R'	X	Kp	ϱ bei 25 °C	n_D^{25}	Fp[1])
			°C (Torr)	$g \cdot cm^{-3}$		°C
CH_3	C_2H_5	$N(CH_3)_2$	80 (0,06)	1,0725	1,478	110
CH_3	C_2H_5	$N(C_2H_5)_2$	80 (0,01)			
CH_3	i-C_3H_7	$N(CH_3)_2$	77 (0,1)	1,0501	1,4675	164
C_2H_5	C_2H_5	$N(C_2H_5)_2$	94 (0,01)			

[1]) Schmelzpunkte der quaternären N,N,N-Trialkylammoniumjodidverbindungen.

12.3.3.2. Chemische Eigenschaften

Die O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoäthyl)-alkylthiolphosphonate, die als chemische Kampfstoffe ausgewählt wurden, sollen lagerbeständig sein. Oberhalb 200 °C werden sie thermisch zersetzt. Die Thermolyse ist bei der Siedetemperatur vollständig, dennoch sind die V-Stoffe ausreichend detonationsbeständig.

Wie angeführt, reagieren V-Stoffe mit Wasser und mit nukleophilen Reagenzien nur langsam, so daß diese Reaktionen für die Entgiftung keine praktische Bedeutung haben. Sie verhalten sich wie Basen und reagieren in wäßrigen Lösungen bevorzugt mit elektrophilen Reagenzien.

Hydrolyse

Die Hydrolyse verläuft sehr langsam. Ihr Beginn läßt sich bei Zimmertemperatur erst nach mehreren Stunden feststellen. Bei den Dimethylaminoäthylmethylthiolphosphonaten sind im neutralen Bereich bei einer Ausgangskonzentration von etwa $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ mg $\cdot l^{-1}$ nach sechs Monaten nur etwa 60% hydrolysiert (TRAEBERT). Die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für die Hydrolyse von VX nach (12.117) wurden von EPSTEIN u. a. (1974) bei einer Temperatur von 55,6 °C bei pH 8 mit $k = 0{,}040$, bei pH 9 mit $k = 0{,}091\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ angegeben. Für die basische Hydrolyse beträgt k_{OH} etwa $0{,}008\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Nukleophile Reaktionen

Die von den Fluorphosphonaten her bekannten Reaktionen mit Hypochloritionen, Hydroxamsäuren, Oximen, Phenolaten usw. haben für die Entgiftung von V-Stoffen keine Bedeutung. Die Umsetzungen sind zu langsam oder finden nicht statt.

Zu Reaktionen mit nukleophilen Reagenzien kommt es erst in nichtwäßrigen Medien geeigneter organischer Lösungsmittel. Mit Alkoxidionen von Alkalialkoholaten der Aminoalkanole und der unsubstituierten Alkanole reagiert ein O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoäthyl)-alkylthiolphosphonat unter Substitution der Thiolgruppe. Es findet eine Umesterung nach

(12.124)

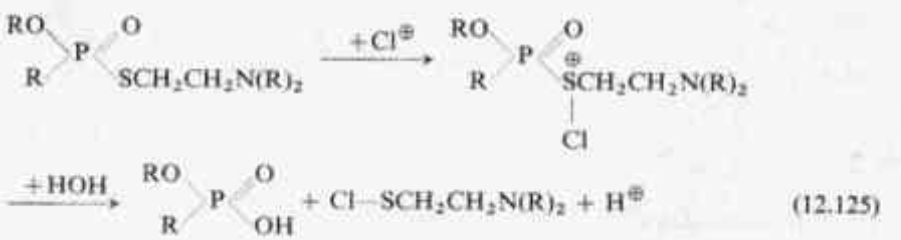
statt, durch die sich ungiftige Produkte bilden. Nach WOLVERTON (US-Patent 3624278) entgiftet eine 0,5 molare Lösung von Lithium-Aminoäthylat in einer Mischung aus 75% Äthanolamin und 25% Hexylenglykol (Hexandiol) nach 15 min zu über 99% die stöchiometrische VX-Menge. An Stelle des Aminoalkohols und des Glykols können Diamine und Alkohole, besonders Ätheralkohole in Verbindung mit entsprechenden Alkoholaten, Verwendung finden.

Elektrophile Reaktionen

Neben der Quaternierung der tertiären Verbindungen haben besonders die Reaktionen mit Elektrophilen Bedeutung, die zur Entgiftung von V-Stoffen genutzt werden können. Das trifft vor allem auf Reaktionen am Schwefelatom zu. Die relativ hohe Elektronendichte am Thiolschwefel begünstigt an dieser Stelle Reaktionen mit Chlorierungs- und Oxydationsmitteln. Von Interesse sind die Umsetzungen mit Hypochloriten und Chloraminen. Durchaus sind auch andere Elektrophile wie Sulfurylchlorid und Alkylschwefelchloride geeignet.

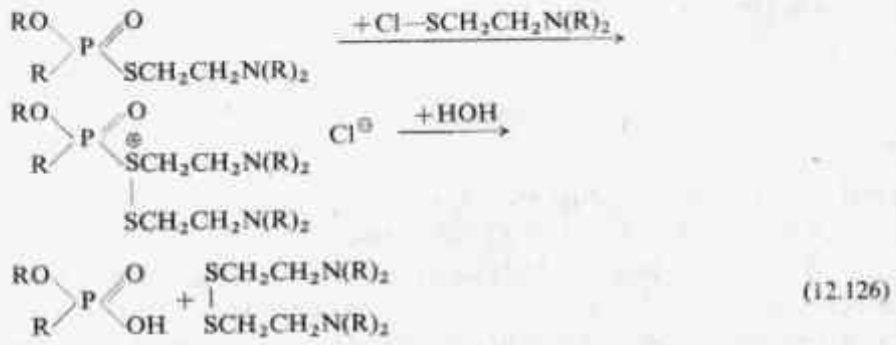
Reaktionen von Hypochloriten

Die Reaktionen der V-Stoffe mit Hypochloriten entsprechen in ihrem Charakter denen mit Schwefelyperit. Wie dort ist auch hier der Verlauf der Reaktion von der Wasserstoffionenkonzentration im Prinzip vom Gehalt der hypochlorigen Säure bzw. der Chlorkationen und weniger vom Gehalt an Hypochloritionen abhängig, im Gegensatz zu Reaktionen mit Verbindungen vom Typ Sarin.
Mit wäßrigen Lösungen von Hypochloriten, die schwach basisch bzw. neutral oder schwach sauer reagieren, werden die O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoäthyl)-alkylthiolphosphonate umgesetzt nach



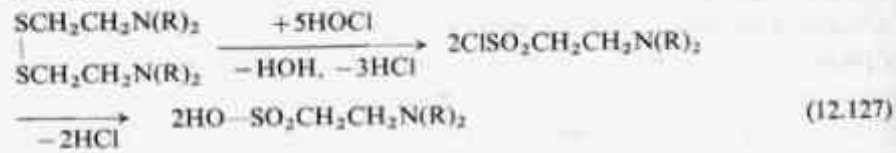
(12.125)

Der hydrolytische Zerfall des unbeständigen Sulfoniumchlorids zur entsprechenden Phosphonsäure und zum Dialkylaminoäthylschwefelchlorid ermöglicht, sofern die Wasserstoffionenkonzentration groß genug ist, eine Reaktion der Ausgangsbase mit dem Alkylschwefelchlorid.



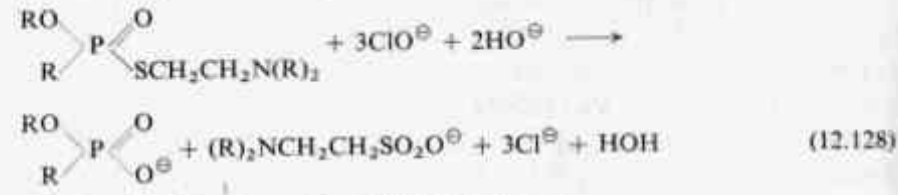
(12.126)

Das gebildete Zwischenprodukt ist unbeständig. Als Reaktionsprodukte entstehen die Phosphonsäure und der Bis-(2,N,N-Dialkylaminoäthyl)-dithioäther. Da der Dithioäther durch Hypochlorite oxydiert wird, setzen diese Reaktionen einen ausreichenden Hypochloritüberschuß voraus.
Der Dithioäther wird nach



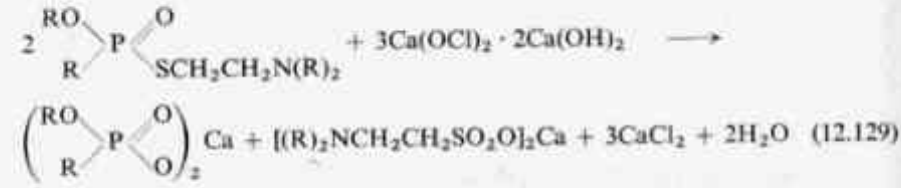
(12.127)

zum N,N-Dialkylaminoäthylsulfochlorid oxydiert, das hydrolytisch unter Bildung der Sulfonsäure zerfällt.
Im alkalischen Bereich verlaufen natürlicherweise die Reaktionen mit steigendem pH-Wert bei normalen Temperaturen langsamer. Die Oxydation spaltet die P—S-Bindung.



(12.128)

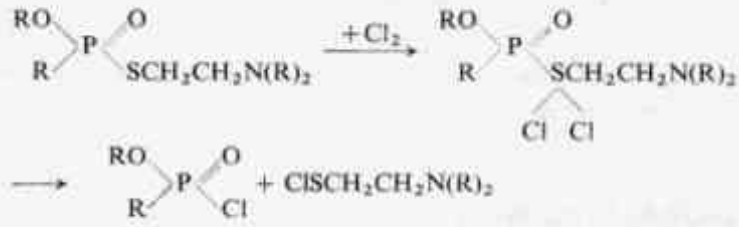
Mit einem basischen Kalziumhypochlorit bildet sich nach



(12.129)

unter anderem das Kalziumdiphosphonat.

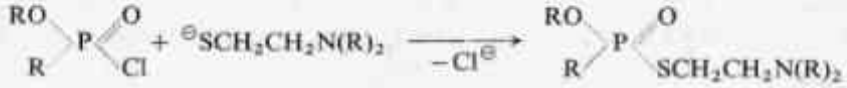
Monochloramine sind unter normalen Bedingungen nicht zur Entgiftung der V-Stoffe geeignet. Für die Oxydation von V-Stoffen reicht ihre Oxydationskraft nicht aus, es sei denn, die Wasserstoffionenkonzentration der wäßrigen Lösungen wird erhöht.
Die Reaktionen mit wasserunlöslichen Chloraminen, z. B. mit Hexachloramin, in geeigneten organischen Lösungsmitteln sind quantitativ. Es bilden sich, wie auch mit anderen Chlorierungsmitteln, das Alkylchlorphosphonat und das bereits bekannte Aminoalkylschwefelchlorid.



(12.130)

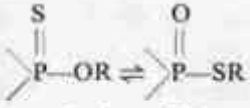
12.3.3.3. Herstellung

Die O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoäthyl)alkylthiolphosphonate lassen sich herstellen:
- aus den Dialkylaminoäthanthiolen durch Kondensation mit dem entsprechenden O-Alkylchlorphosphonat in Gegenwart einer tertiären Base bzw. aus den Thiolaten nach

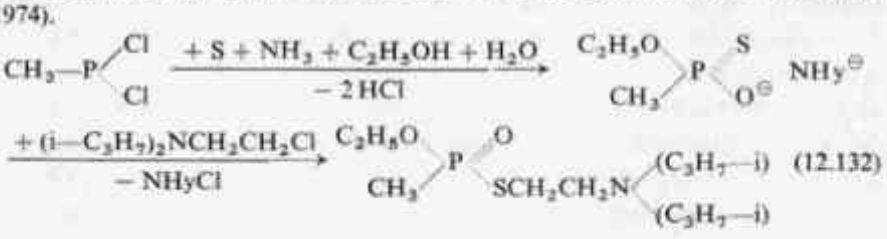


(12.131)

Auf diesem Wege erhält man Produkte von sehr großer Reinheit;
- durch Isomerisation der entsprechenden Thionoverbindungen. Bei dieser durch Wärme oder Licht geförderten intramolekularen Reaktion tritt der Thionoschwefel der P-S-Bindung als Thiolschwefel in der P-S-Bindung wieder auf (Thion-Thiol-Isomerisation).

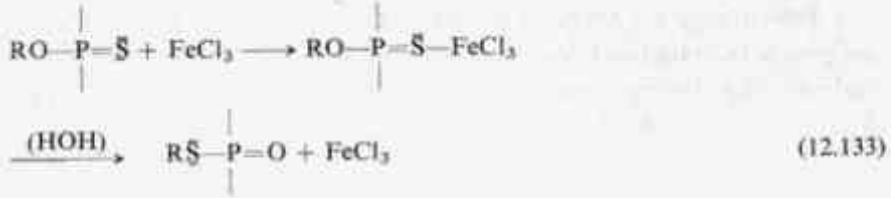


Isomerisierungsreaktionen führen zu Verbindungen mit wesentlich anderen chemischen und toxischen Eigenschaften. Die den Thiolverbindungen analogen Thionoverbindungen sind um ein Vielfaches ungiftiger.
Die Isomerisation wird zur Herstellung von VX aus Methylphosphordichlorid, Schwefel, Ammoniak und Äthanol in Gegenwart von Wasser und nachfolgender Umsetzung mit 2-(N,N-Diisopropylamino)-chloräthan bei 80°C nach (12.132) genutzt (Brit. P. 1.346.409 vom 13. 2. 1974).



(12.132)

Eine andere Variante der Umlagerung ist die von PISTSCHIMUK (zit. bei NIFANT'EV) bei Thionophosphaten mit Lewissäuren bei Zimmertemperatur, die auch auf die Phosphonate zutreffen dürfte, wobei z. B. Eisen(III)-chlorid Verwendung findet. Die gebildeten Komplexe ergeben durch Hydrolyse die Thiolverbindungen.



(12.133)

Die Thionophosphate sind unter anderem herstellbar aus den Dialkylaminoalkoholen und dem Thionophosphorylchlorid.

12.3.3.4. Toxische Eigenschaften

V-Kampfstoffe sind schnellwirkende Kampfstoffe. Sie wirken durch Inhalation und perkutan. Gegenüber den anderen phosphororganischen Kampfstoffen zeichnen sie sich durch eine größere Perkutantoxizität aus. Sie dringen sehr schnell durch verletzte und unverletzte Haut. Im Vergleich zum Sarin passieren sie schneller die Blut-Hirn-Schranke.

Als Inhalationsgift ist das VX etwa 10mal, perkutan als Flüssigkeit über 100mal giftiger als Sarin.

Der Eintritt der Wirkung nach VX-Vergiftungen ist dosisabhängig. In relativ kurzer Zeit treten die Symptome auf, wenn der Organismus etwa $^1/_5$ LD_{50} durch Inhalation aufgenommen hat. Nach amerikanischen Angaben (FM 3-10) beträgt die LD_{50} für Menschen 0,6 mg. Die Pupillenverengung tritt bereits bei Konzentrationen von etwa 0,5 mg · min · m^{-3} auf. In USA-Felddienstvorschriften wird für den Kampfstoff VX eine mittlere außergefechtsetzende Konzentration ICt_{50} von 5 mg · min · m^{-3} angegeben. Bei dieser Konzentration tritt die Wirkung nach 4 bis 10 min ein. Die gleichen Vorschriften geben an, daß für die Dämpfe und Aerosole von VX bei einem Atemminutenvolumen von 15 l · min^{-1} die LCt_{50} 45 mg · min · m^{-3} beträgt. Nach anderen Angaben soll die LCt_{50} 40 mg · min · m^{-3} (BARENDAS) bzw. 36 mg · min · m^{-3} (SIPRI) betragen. Bei diesen Konzentrationen tritt die Wirkung nach einer bis höchstens 10 min ein.

Bei der Vergiftung durch eine ICt_{50} ist die Zahl der tödlich Geschädigten ohne sofortige medizinische Hilfe und sanitäre Behandlung beträchtlich und kann bis zu 50% und mehr betragen.

Das Durchdringungsvermögen von VX durch die Haut wechselt auf der Körperoberfläche beträchtlich. Besonders permeabel soll die Gesichts- und Nackenhaut sein. Die LD_{50} wird daher je nach Körperpartie, Expositionszeit und Bedeckung der Körperoberfläche unterschiedlich erreicht. Nach amerikanischen Angaben sind nach Kon-

takt von etwa 8 h 10 mg flüssiges VX für Menschen tödlich, nach Kontakt von etwa 1 h 200 mg. Die SIPRI gibt für die Perkutantoxizität die LD_{50} von 15 mg/Mensch an, ältere Angaben des schwedischen Forschungsinstituts für die Verteidigung (FOA) nur 2 bis 10 mg. Parenteral soll die tödliche Dosis für Menschen 0,3 mg betragen.

Nach dem Kontakt mit den flüssigen VX tritt die Wirkung nach amerikanischen Angaben je nach Größe der begifteten Hautoberfläche nach 1 bis 24 h auf. ROTHSCHILD gibt 30 bis 60 min an. Die Wirkung tritt sehr schnell ein, wenn der Kampfstoff auf ungeschützte Augen, Lippen oder auf Wunden, auch auf Mikrowunden trifft.

Die amerikanische Felddienstvorschrift FM 3-10 (1966) gibt an, daß beim Tragen einer leichten Bekleidung (Sommeruniformen) 95 mg flüssiges VX ausreichen, damit nach 8 h Einwirkungszeit vom Organismus durch die Haut eine LD_{50} aufgenommen wird. Die ersten Vergiftungssymptome treten nach der Benetzung der Bekleidung durch den flüssigen Kampfstoff nach 3 bis 24 h auf.

Die Perkutanwirkung von V-Stoffen, wie überhaupt von perkutan wirkenden Phosphororganylen, kann durch geeignete Schlittensubstanzen verbessert werden. Anfang der sechziger Jahre sollen in den USA und in Kanada (nach SIPRI) 200 derartige Verbindungen untersucht worden sein, von denen sich das Dimethylsulfoxid (DMS) und das Palmitinsäure-N,N-dimethylamid als sehr effektiv erwiesen. An Tierversuchen (Kaninchen) konnte im Edgewood-Arsenal bewiesen werden, daß der Tod nach Kontakt mit einem Tropfen eines VX-DMS-Gemisches etwa um die Hälfte der Zeit schneller eintritt als beim flüssigen VX.

Sehr gefährlich ist auch die Einwirkung von VX-Dämpfen und -Aerosolen auf die ungeschützte Haut. Die LCt_{50} für die Perkutantoxizität der Dämpfe und Aerosole wird mit 1000 mg · min · m^{-3} angegeben.

Eine große Gefahr besteht noch lange nach der Anwendung von V-Kampfstoffen durch die mögliche Inkorporation von VX-Teilchen, die sich auf der Bekleidung, Ausrüstung und anderen Materialien bzw. die sich auch auf der Erde befinden können. Außerdem ist es möglich, daß diese Teilchen eine Kontaktvergiftung herbeiführen.

Die in der Literatur angegebenen tödlichen Oraldosen für Menschen sind sehr unterschiedlich. Die SIPRI gibt dafür eine LD_{50} von 5 mg/Mensch an.

12.4. Potentielle phosphororganische Kampfstoffe

In den voranstehenden Abschnitten fanden neben strukturmäßigen bzw. bekannten Kampfstoffen der imperialistischen Armeen mehrfach auch Verbindungen Erwähnung, die als potentielle Kampfstoffe in Betracht zu ziehen sind. Es handelte sich um Ester der nichtsubstituierten oder fluorsubstituierten Alkylphosphonsäuren. Unter diesen befinden sich zweifelsohne die giftigsten Vertreter phosphororganischer Verbindungen.

In den folgenden Abschnitten werden Verbindungsgruppen bzw. typische Vertreter behandelt, die als potentielle Kampfstoffe zu betrachten sind oder sich schon in der Bewaffnung imperialistischer Armeen befanden und Ester der Phosphin-, Phosphon-

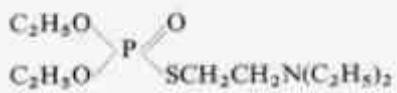
oder Phosphorsäure sind. Zum Teil sind es Substanzen, die in starken Verdünnungen als Insektizide Verwendung finden, oder auch solche, die für eine mögliche Anwendung auf diesem Gebiet eingeführt werden sollten, aber wegen ihrer hohen Warmblütertoxizität kaum als Insektizide benutzt werden können.
Einige nachfolgend angeführte Verbindungen werden als Schädlinsgbekämpfungsmittel industriell produziert, in den USA sogar teilweise in Produktionsanlagen, die zur Herstellung von phosphororganischen Kampfstoffen konzipiert und in Betrieb genommen wurden, um diese Anlagen kapazitiv auszulasten. Die meisten dieser insektiziden Wirksubstanzen sind Systemgifte. Sie werden von den Pflanzenteilen aufgenommen und nach der Resorption in den gleichen Leitungsbahnen transportiert wie alle zum Aufbau der Pflanze notwendigen Stoffe. Dadurch werden alle Teile der Pflanze vergiftet.

Ein großer Teil dieser phosphororganischen Verbindungen bildet in lebenden Organismen Metaboliten mit zum Teil größerer Toxizität, die insektizid wirken, aber auch für Warmblüter nicht ungefährlich sind. Die Pflanze selbst baut diese Verbindungen nach einer gewissen Zeit zu ungiftigen Produkten ab, sofern deren Gehalt sich in gewissen Grenzen bewegt.
Voraussetzung für ein insektizides Systemgift ist, daß es sich gut in Wasser und in den Pflanzensäften löst, gut durch das Pflanzenmaterial zum Saftstrom der Pflanze diffundiert, beständig ist im pH-Bereich der Pflanze (pH 4,5 bis 6,5) und sich in der Pflanze kontrollierbar zu ungiftigen Produkten abbaut.
Von ziviler Seite wird die Forderung nach möglichst für Warmblüter ungiftigen Verbindungen erhoben, bzw. daß der Abbau des Giftstoffs zu ungiftigen Produkten unmittelbar nach der Befallzeit, spätestens bis zur Ernte, vollständig ist.

Von militärischer Seite ist man in imperialistischen Ländern daran interessiert, hochgiftige phosphororganische Systemgifte nicht nur potentiell als Gefechtskampfstoffe, sondern auch zur Vergiftung lebender landwirtschaftlicher Kulturpflanzen anzuwenden, um indirekt nach ihrer Ernte und dem Genuß Menschen zu töten bzw. Nutzvieh zu vernichten. Der im zivilen Bereich geforderte kontrollierbare Abbau wird in diesem Fall umgekehrt. Es sollen hochgiftige, chemisch sehr stabile Verbindungen sein, die in höheren Konzentrationen zur Anwendung kommen würden.
Ein gutes Diffusionsvermögen der phosphororganischen Verbindungen in bezug auf das Pflanzenmaterial ist gleichzusetzen mit einer guten Lipoidlöslichkeit. Die hochtoxischen Systemgifte sind auch perkutan sehr giftig.

12.4.1. Amiton und verwandte Verbindungen

Amiton (Tetram) ist das 0,0-Diäthyl-S-(N,N-diäthylaminoäthyl)-thiolphosphat.



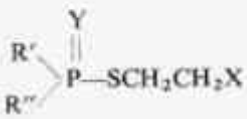
(12.134)

Es wird mit einigen seiner analogen Verbindungen zu den V-Stoffen gezählt (vgl. 12.3). Sie haben eine starke cholinesterasehemmende Wirkung (vgl. Tab. 12.18). Wegen ihrer Giftigkeit finden sie in zivilen Bereichen nur zögernd Anwendung. Der Umgang mit Amiton verlangt strenge Schutzmaßnahmen, so das Tragen einer Schutzmaske und einer hermetisch geschlossenen Schutzbekleidung. Amiton hat eine langandauernde systematische Wirkung in Pflanzen.

Physikalische und chemische Eigenschaften

Amiton ist eine in organischen Lösungsmitteln und in Wasser unbegrenzt lösliche, farblose, relativ flüchtige Flüssigkeit (Kp_2 134 °C, $Kp_{0,01}$ 80 °C; n_D 1,5075). Mit Säuren bildet es wegen seines basischen Charakters die entsprechenden Ammoniumsalze. Als Wirkstoff verwendet die britische ICI das saure Oxalat des Amitons (Fp 100 bis 101 °C). Durch Quaternierung mit Alkylhalogeniden erhält man analog den Alkylthiolphosphonaten (Abschn. 12.3.1.) giftigere Substanzen. Auch die

Tabelle 12.22 Die Toxizität von Amiton und ähnlichen Verbindungen als LD_{50}, Ratten peroral (nach Schrader, 1963)



	R′	R″	Y	X	LD_{50} (mg/kg)
1	C_2H_5O	C_2H_5O	O	$N(C_2H_5)_2$	3–7
2	C_2H_5O	C_2H_5O	O	$\overset{\oplus}{N}H(C_2H_5)_2$[1])	2
3	C_2H_5O	C_2H_5S	O	$N(C_2H_5)_2$	10
4	C_2H_5O	CH_3	O	$N(C_2H_5)_2$	0,25
5	C_2H_5O	C_2H_5	O	$N(C_2H_5)_2$	0,25
6	C_2H_5O	$C_6H_5—CH_3$	O	$N(C_2H_5)_2$	25
7	$N(CH_3)_2$	CH_3	S	$N(C_2H_5)_2$	2,5
8	$N(CH_3)_2$	C_2H_5	S	$N(C_2H_5)_2$	2,5
9	C_2H_5	C_2H_5	O	$N(C_2H_5)_2$	1
10	C_2H_5	C_2H_5	S	$N(C_2H_5)_2$	5

[1]) Saures Oxalat.

quaternären Verbindungen sind in Wasser löslich. Sie sind durch Addition von 0,0-Diäthyl-S-(2-bromäthyl)-thiolphosphat an tertiären Aminen erhältlich, z. B. nach

(12.135)

Toxische Eigenschaften

Amiton hat eine hohe Perkutantoxizität. Die LD_{50} für Ratten, oral, beträgt 3 bis 7 mg/kg.

Die Einführung eines Alkyls an die Stelle einer Alkoxygruppe führt zu den giftigeren Alkylthiolphosphonaten (vgl. Abschn. 12.3.1. und Tab. 12.22, Nr. 4–6), deren Toxizität mit zunehmender C-Zahl der RO-Gruppen abnimmt. Die Substitution der Alkoxy-Gruppe durch eine Dimethylaminogruppe führt zu Verbindungen mit einer Toxizität, die der des Amitons entspricht, wenn sie zusätzlich noch einen Thionschwefel enthalten (Nr. 7, 8). Ebenfalls etwa gleichgiftig sind die analogen S-(N,N-Dialkylaminoäthyl)-dialkylthiolphosphinate (Nr. 9) und -thionothiolphosphinate (Nr. 10).

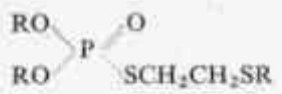
12.4.2. Isosystox und verwandte Verbindungen

Lange Zeit vermutete man, daß zu den V-Kampfstoffen neben den Verbindungen von der Art des Amitons auch Systoxverbindungen gehören würden. Unter diesen befinden sich verschiedene hochgiftige Verbindungen, von denen bestimmte tertiäre Substanzen sehr starke Cholinesteraseinhibitoren sind.

Die Entwicklung der Systoxverbindungen erfolgte in den Laboratorien der Farbenfabrik Bayer AG Leverkusen. Die Bezeichnung «Systox» setzt sich aus den Begriffen «systemisch» und «toxisch» zusammen.

Verbindungen des Systox-Typs (12.136) sind Kondensationsprodukte aus Alkylthioalkanolen und 0,0-Dialkyl-chlorthionophosphate. Sie sind um ein Vielfaches weniger giftiger als ihre Thiolisomeren, die Isosystox-Verbindungen (12.137).

(12.136)



(12.137)

Die systemische Wirkung der Thionoform ist schwach, die der Thiolform bedeutend stärker. Sie wird durch Isomerisation erhalten.

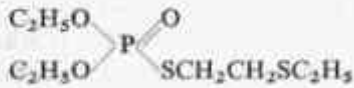
Das in der BRD hergestellte Systox und im Handel geführte Präparat war ein Isomerengemisch aus 70% Thiono-Systox (Tab. 12.22, Nr. 3) und 30% Thiol-Systox, beides die 0,0-Diäthylverbindungen. Das Präparat wird von der Pflanze sehr schnell resorbiert. Nach einer Stunde sind bis zu 40% aufgenommen. Es wird gegenwärtig wegen seiner hohen Toxizität und den damit verbundenen Schutzmaßnahmen kaum noch angewandt und wurde als Insektizid durch weniger giftigere Präparate wie durch das Metasystox, die 0,0-Dimethylverbindung und andere ersetzt.

Tabelle 12.23 Physikalische Angaben über einige Systoxverbindungen und Analoge (nach SCHRADER, 1963)

	Kp	p_s	C_{max}	ϱ	Löslichkeit in Wasser
	bei 1 Torr	bei 20 °C	bei 20 °C	bei 20 °C	bei 20 °C
	°C (Torr)	10^{-4} Torr	$mg \cdot m^{-3}$	$g \cdot cm^{-3}$	$g \cdot l^{-1}$
$(CH_3O)_2P(=S)-OCH_2CH_2SC_2H_5$	123	2,5	3,5	1,119[1])	0,06
$(CH_3O)_2P(=O)-SCH_2CH_2SC_2H_5$	128	2,6	3,67	1,132[1])	2,0
$(C_2H_5O)_2P(=S)-OCH_2CH_2SC_2H_5$	106	18,5	23,3	1,904	0,33
$(C_2H_5O)_2P(=O)-SCH_2CH_2SC_2H_5$	118	3,6	4,5	1,207	3,3
$C_2H_5O(CH_3)P(=O)-SCH_2CH_2SC_2H_5$	79–82[2])			1,128	
$i\text{-}C_3H_7O(CH_3)P(=O)-SCH_2CH_2SC_2H_5$	90–96			1,08	

[1]) Bei 21 °C.
[2]) Bei 0,05 Torr.

Chemisch ist Isosystox das 0,0-Diäthyl-S-(2-äthylthioäthyl)-thiolphosphat (0,0-Diäthyl-S-[β-äthylmerkapto)-thiophosphat]).



(12.138)

Physikalische und chemische Eigenschaften

Es ist eine farblose, leicht bewegliche ölige Flüssigkeit, die sich in Wasser begrenzt löst, aber unbegrenzt in organischen Lösungsmitteln. Sie ist wenig flüchtig. Die im Handel befindlichen Präparate enthalten Emulgatoren, z. B. Benzylhydroxydiphenylpolyglykoläther.

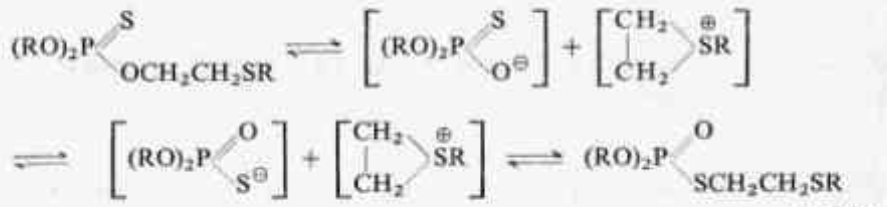
Das Isosystox und die analogen Thiolverbindungen erhält man durch Isomerisierungsreaktionen aus den Thionoverbindungen.

(12.139)

Die Isomerisation findet schon bei der Lagerung des verdünnten und unverdünnten Systox statt, wobei das Gleichgewicht zur beständigeren Thiolform verschoben ist. Deshalb findet man in Handelspräparaten ein Isomerengemisch vor.

Die Isomerisation ist lösungsmittelabhängig (Tab. 12.24). Stark polare Lösungsmittel fördern die Geschwindigkeit der Isomerisierungsreaktion. Katalytisch wirkt auch Wasser, fördernd auch Wärme.

Die Isomerisation erfolgt unter Bildung ionischer Zwischenverbindungen.



(12.140)

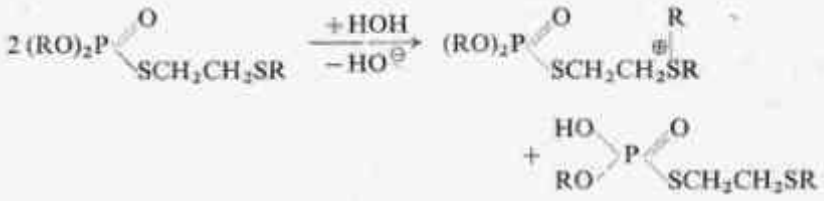
Tabelle 12.24 Die Isomerisation von Systox in verschiedenen Lösungsmitteln nach FUKUTO und METCALF (J.Am. Chem. Soc. *78* [1956] 5182) bei 37,2 °C nach 39 Tagen

Lösungsmittel	%	Lösungsmittel	%
2,2,4-Trimethylpentan	1,8	ohne	6,0
Benzol	4,1	Butanon-(2)	8,6
Essigsäureäthylester	4,3	Trichlormethan	23,5
Dioxan	4,8	Äthanol	56

Für unverdünntes Systox unterscheiden sich die angegebenen Zeiten für die Isomerisation. Nach SCHRADER und anderen sind es für eine 50%ige Isomerisation bei 90 °C 38 h, bei 105 °C 10 h, nach FUKUTO und anderen bei 95 °C 87 h. Die Ursache dieser Differenzen sieht O'BRIEN in Transalkylierungen dieser Verbindungen.

An sorgfältig gereinigten Proben des Metasystox konnte nachgewiesen werden, daß in einer 1%igen Lösung im Verlaufe eines Tages sich die LD_{50} für Ratten von 60 mg/kg auf 2 mg/kg verringerte. Eine nicht gereinigte Probe ergab nach 1 h eine Toxizitätsänderung von 220 mg/kg auf 2 mg/kg.

HEATH und VANDEKAR (1957) machen zwei Reaktionen für die Toxizitätserhöhung verantwortlich, darunter die Selbstalkylierung, die in unverdünnten und in wäßrigen Lösungen auftritt und zu Sulfoniumverbindungen führt, die gegenüber der Ausgangsverbindung teilweise um 1000mal stärkere Cholinesteraseinhibitoren sind.



(12.141)

Verbindungen mit niedrigeren RO-Gruppen transalkylieren am schnellsten. Die Transalkylierung kann durchaus zu Produkten geführt werden, die sich aus Thiol- und Thionoisomeren bilden, wie

(12.142)

ein extrem starker Cholinesteraseinhibitor.

Thiol-Systoxderivate sind sehr hydrolysebeständig. Eine 0,2%ige wäßrige Thiolsystoxlösung ist nach 6 Monaten bei 20 °C zu 50% hydrolysiert (!). Die Hydrolyse verläuft nach

(12.143)

Unter Berücksichtigung aller möglichen Reaktionen in wäßrigen Lösungen ergibt sich für Systox das auf Bild 12.11 gezeigte Schema.

Die Hydrolyse ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration. Für Thiolsystox betragen die Hydrolysehalbwertzeiten bei 70 °C nach SCHRADER in Stunden

pH	1	3	5	7	9
$t_{1/2}$	28	10	10	8,5	4,2

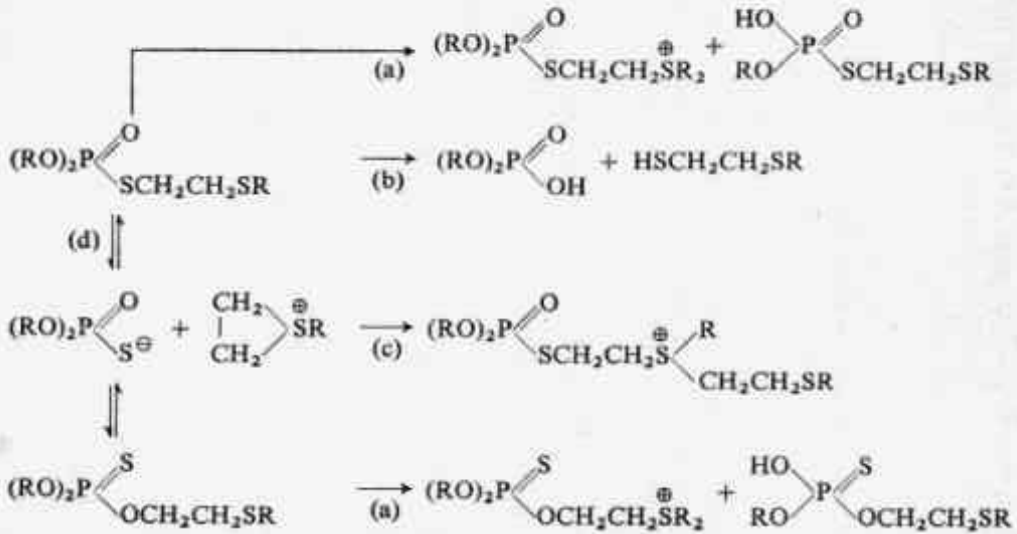
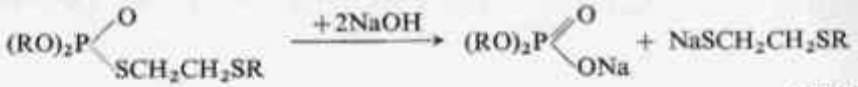


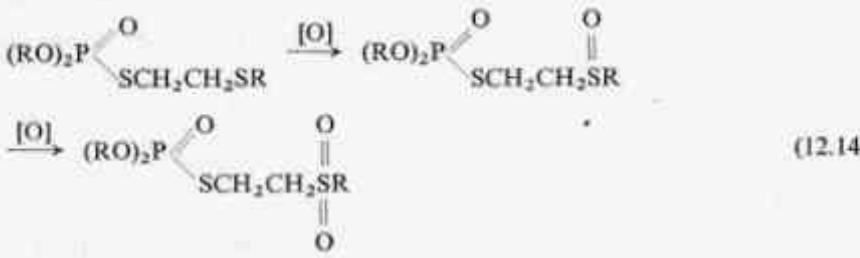
Bild 12.11
Reaktionen von Thiol-Systoxaderivaten
(e) Transalkylierung
(b) Hydrolyse
(c) Reaktion des Übergangskomplexes
(d) Isomerisation

In Alkalien wird die Thiolgruppe abgespalten.



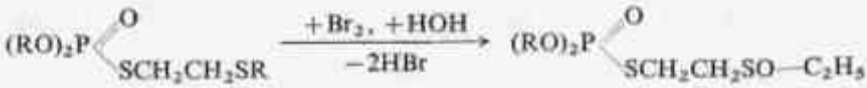
(12.144)

Durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid erhält man die Sulfoxide und Sulfone.



(12.145)

Diese Oxydationsprodukte sind chemisch stabiler. Sie sind etwa ebenso giftig wie ihre Ausgangsverbindungen, besitzen die gleiche systemische Wirkung und lassen sich isoliert darstellen (vgl. Tab. 12.25, Nr. 16–19).
Im Organismus bilden sich diese Oxydationsprodukte, so daß die Vergiftung bzw. die Systemwirkung auf sie und die Ausgangsverbindung zurückzuführen ist.
Bei der Reaktion mit Halogenen (Brom und Chlor) erfolgt Oxydation nach

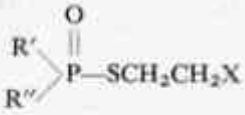


(12.146)

Toxische Eigenschaften

Vergiftungen durch perkutane Intoxikationen sind bei den Systoxpräparaten häufiger als bei anderen phosphororganischen Insektiziden. Die Thionoverbindungen sind lipoidlöslicher als die Thiol-Systoxverbindungen. Die für Menschen akute Oraldosis beim Thiolsystox soll 10 bis 20 mg betragen.
Analog zu den Amitonen steigert sich die Toxizität bei Ersatz einer RO-Gruppe durch ein Alkyl (vgl. (Tab. 12.25, Nr. 12–15). Die tertiären Sulfoniumverbindungen sind die giftigsten Vertreter (Nr. 7–11). Wie Nr. 6 und 9 zeigen, verringert sich die inaktivierende Wirkung mit zunehmender Zahl der Methylengruppen in der Thiolgruppe. Auch führen größere gradkettige oder verzweigte RO-Gruppen zur Verringerung der Toxizität (Nr. 3 und 5.)
Die Positivierung des S-Atoms führt zu einem stärkeren I-Effekt der Thiolgruppe und trägt zu einer Verringerung der Elektronendichte am P-Atom bei. Diese Moleküle orientieren sich mit ihrem kationischen Kopf zur anionischen Wirkungsstelle der ChE-Oberfläche. Die Reaktion mit der esterasischen Stelle der ChE und deren Phosphorylierung wird erleichtert.
Die Substitution der 2-Alkylthiogruppe im Thiolsystox durch Dialkylaminogruppen ergibt Amitonverbindungen, bei den Phosphonaten V-Kampfstoffe.

Tabelle 12.25 Die Inhibitorwirkung und Toxizität von Systox und ausgewählten ähnlichen Verbindungen (nach verschiedenen Literaturangaben)



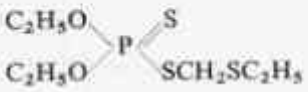
	R′	R″	X	pI_{50}	LD_{50} (mg/kg)		
					Ratten		Mäuse
					i.v.	oral	s.c.
1	CH_3O	CH_3O	SC_2H_5		65	63	–
2	C_2H_5O	CH_3O	SC_2H_5			5	–
3	n-C_3H_7O	CH_3O	SC_2H_5			10	–
4	C_2H_5O	C_2H_5O	SC_2H_5	5,5	2,04	1,5	6,0
5	i-C_3H_7O	C_2H_5O	SC_2H_5			20	–
6	C_2H_5O	C_2H_5O	$CH_2SC_2H_5$	4,7			
7	CH_3O	CH_3O	$S^{\oplus}(C_2H_5)CH_3$	7,2	9,8	0,06	–
8	C_2H_5O	C_2H_5O	$S^{\oplus}(C_2H_5)CH_3$	8,3	0,02	20	–
9	C_2H_5O	C_2H_5O	$CH_2S^{\oplus}(C_2H_5)CH_3$	6,8	–	–	–
10	C_2H_5O	C_2H_5O	$S^{\oplus}(C_2H_5)_2$	8,58	0,01	–	–
11	C_2H_5O	C_2H_5O	$S^{\oplus}(C_2H_5)(CH_2CH_2SC_2H_5)$	9,3	0,006	–	–
12	CH_3O	CH_3	SC_2H_5			1	–
13	C_2H_5O	CH_3	SC_2H_5	5,6		0,5	0,45
14	i-C_3H_7O	CH_3	SC_2H_5	5,5			
15	C_2H_5O	CH_3	$S^{\oplus}(C_2H_5)CH_3$	9,2			0,031
	Metaboliten						
16	CH_3O	CH_3O	$SO{-}C_2H_5$		47	65	
17	CH_3O	CH_3O	$SO_2{-}C_2H_5$		22	32	
18	C_2H_5O	C_2H_5O	$SO{-}C_2H_5$		2		
19	C_2H_5O	C_2H_5O	$SO_2{-}C_2H_5$		2		

Tabelle 12.26 Die systemische Wirkung von Thiolsystox und seiner Metaboliten (geprüft an Mycus persicae) nach SCHRADER in Tagen

Verbindung	2	6	10	13	17	19	26
	Wirkung in %						
Metasystox	100	90	30	–	–	–	–
– sulfoxid	100	100	100	100	100	100	90
– sulfon	100	100	40	–	–	–	–

12.4.3. Thimet und verwandte Verbindungen

Das Thimet ist ein Dithiophosphorsäureester und ein Kontaktinsektizid. Es ist systemisch sehr stark wirksam, wird aber schlecht durch Blätter und Stengel der Pflanze, aber gut durch die Wurzeln aufgenommen.
Chemisch handelt es sich um das 0,0-Diäthyl-S-(äthylthiomethyl)-dithiophosphat.



(12.147)

Physikalische und chemische Eigenschaften

Es ist eine ölige Flüssigkeit. Sie ist in Wasser wenig (0,05%), in Fetten und organischen Lösungsmitteln gut löslich. Es besitzt eine relativ hohe Sättigungskonzentration.
Kp bei 1 Torr 114 °C; p_s bei 20 °C $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ Torr; C_{max} 12,4 mg · m^{-3}; φ bei 25 °C 1,167 g · cm^{-3}.
Die Hydrolysehalbwertzeiten betragen in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach SCHRADER) bei 70 °C:

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
Hydrolysehalbwertzeit in h	25	8	8	4,5	3,3	3	2,8	2

Bei 20 °C ist die Hydrolyse relativ langsam, die Hydrolysehalbwertzeit im pH-Bereich 1 bis 5 soll 7,2 Tage, bei 10 °C 36 Tage betragen.
Chemisch verhält sich Thimet wie die Systoxverbindungen. Es ist oxydierbar. Durch Oxydation bilden sich in der Pflanze giftigere Metaboliten. So bilden sich das Sulfoxid und Sulfon, zugleich wird die P=S-Bindung und die P=O-Bindung umgewandelt (Bild 12.14).
In der Pflanze erfolgt ein weiterer Abbau zur Phosphorsäure.

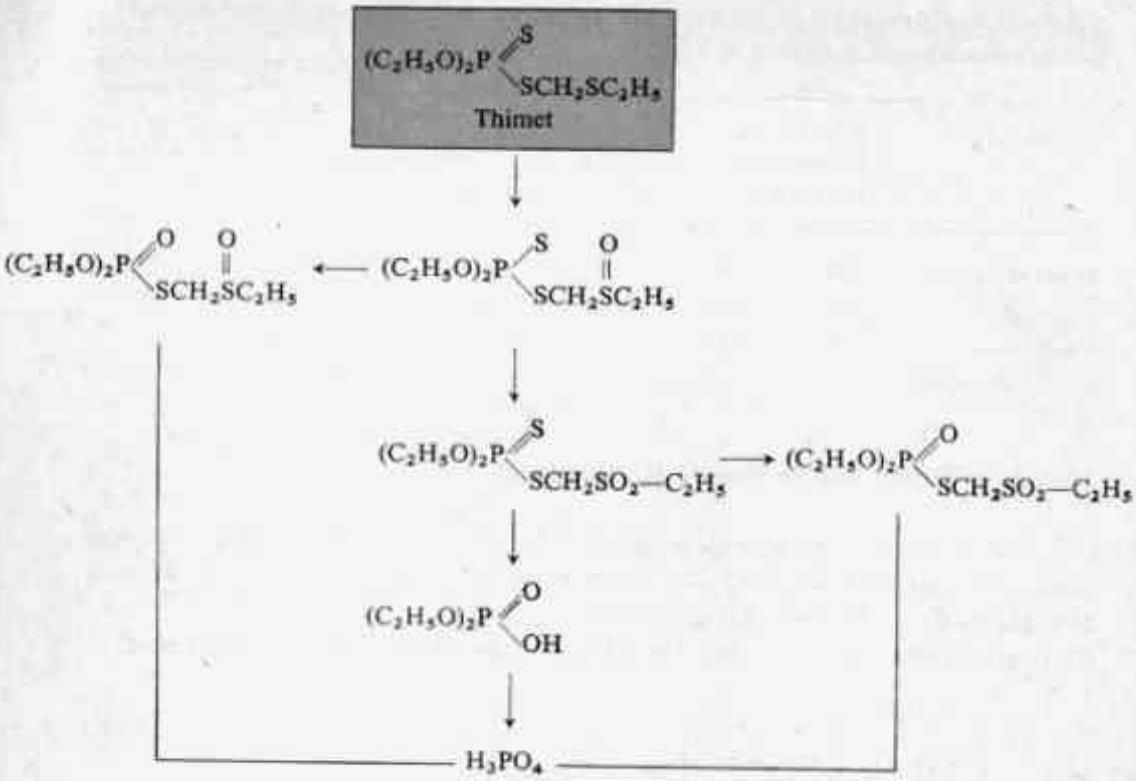


Bild. 12.12 Die Metaboliten des Thimets

Toxische Eigenschaften

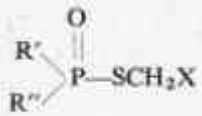
Thimet, seine Metaboliten und analoge Verbindungen sind gegenüber Warmblütern giftig. Die analogen Thiolphosphonsäureester haben eine ebenso hohe Toxizität. Die Erweiterung der Thiolgruppe um ein oder mehrere Methylengruppen führt zu einer verminderten Toxizität.

Das dem Systox analoge 0,0-Diäthyl-S-(2-äthylthioäthyl)-dithiophosphat wird mit Disyston oder Dithiosystox bezeichnet.

12.4.4. Paraoxon, Armin und verwandte Verbindungen

Paraoxon ist chemisch das 0,0-Diäthyl-0-(4-nitrophenyl)-phosphat (12.148). Diese Verbindung wurde zusammen mit dem Parathion, dem analogen Thionophosphat (12.149), von SCHRADER 1944 hergestellt. Ursprünglich wurden sie mit E 600 bzw. das Parathion mit E 605 bezeichnet. Das Parathion ist als Kontaktinsektizid weit verbreitet. Es wurde in den fünfziger Jahren in der BRD unrühmlich als Modegift bekannt. Das

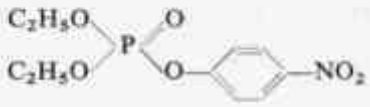
Tabelle 12.27 Toxizität von Thimet und verwandten Verbindungen als LD_{50}, oral, Ratten in mg/kg (nach SCHRADER, 1963)



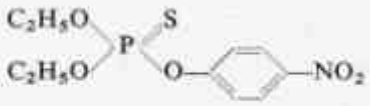
R'	R''	X	LD_{50}
C_2H_5O	C_2H_5O	SCH_3	5
C_2H_5O	C_2H_5O	SC_2H_5	2
C_2H_5O	C_2H_5O	$SO—C_2H_5$	1
C_2H_5O	C_2H_5O	$SO_2—C_2H_5$	1
C_2H_5O	C_2H_5O	$SO—C_2H_5$	0,5–1[1])
C_2H_5O	C_2H_5O	$SO_2—C_2H_5$	1[1])
C_2H_5O	C_2H_5O	SC_3H_7-i	1
i-C_3H_7O	i-C_3H_7O	SC_2H_5	25
i-C_3H_7O	i-C_3H_7O	SC_3H_7-i	25
C_2H_5	C_2H_5O	SC_2H_5	1
C_2H_5	C_2H_5O	SC_3H_7-i	2,5
C_2H_5	i-C_3H_7O	SC_2H_5	2,5
C_2H_5	$N(CH_3)_2$	SC_2H_5	10
C_2H_5	C_2H_5	SC_2H_5	25
– Disyston –			12

[1]) An Stelle P = S die P = O-Bindung.

Paraoxon ist giftiger und ein ausgezeichnetes Systemgift. Seine zu hohe Giftigkeit schränkt seine Anwendung als Insektizid ein.

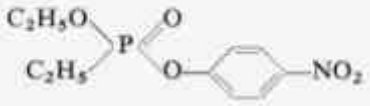


(12.148)



(12.149)

Das analoge O-Äthyl-O-(4-nitrophenyl)-äthylphosphonat (12.150), bekannt als Armin, ist giftiger und gilt als potentieller Kampfstoff.



(12.150)

Physikalische und chemische Eigenschaften

Paraoxon und Armin sind geruchlose, farblose Flüssigkeiten, die technischen Produkte sind gelb oder rötlich. In den üblichen Lösungsmitteln sind sie gut löslich, in Petroleum und Mineralölen wenig. Beide sind in Wasser begrenzt löslich. Es wird deshalb vom Pflanzenmaterial sehr schnell resorbiert.

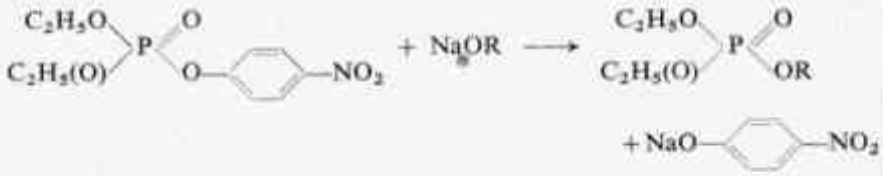
Beide und ihre analogen Verbindungen sind sehr hydrolysebeständig. Selbst in kochendem Wasser wird Armin kaum hydrolysiert. Für 70 °C betragen die Hydrolysehalbwertzeiten für Paraoxon in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach SCHRADER)

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Hydrolysehalbwertzeit in h	18,5	22,7	23	24,4	24,4	18	11,5	9,2	2,1

Hier wird die gleiche Stabilität im sauren Medium beobachtet wie bei der Sarinhydrolyse. Das Bereich erstreckt sich hier vom pH 2 bis etwa 5.

Die Hydrolysebeständigkeit analoger Verbindungen nimmt mit der Länge der Alkylgruppen zu. Im alkalischen Medium sind sie unbeständig. In konzentrierter Alkalilauge (10 N NaOH, pH 13) beträgt die Hydrolysehalbwertzeit bei 25 °C für Paraoxon 20 min, für die analoge Diisopropylverbindung allerdings 108 min und für die sek. Butylverbindung 264 min.

Durch Reaktion mit Alkalialkoholaten, auch mit Phenolaten, bilden sich durch Umesterung ungiftige Reaktionsprodukte nach



(12.151)

Toxische Eigenschaften

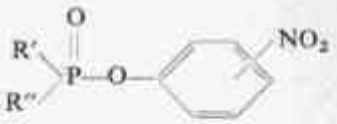
Sowohl die 0,0-Dialkyl-0-(4-nitrophenyl)-phosphate als auch die 0-Alkyl-0-(4-nitrophenyl)-alkylphosphonate sind relativ starke Cholinesteraseinhibitoren. Die Phos-

Tabelle 12.28

		Paraoxon	Armin
Kp bei 0,2 Torr	°C	127	163–165
p_s bei 20 °C	Torr	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	
C_{max} bei 20 °C	$mg \cdot m^{-3}$	0,18	
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,2667	1,2716
Löslichkeit (20 °C)			
– Wasser	%	0,25	0,4

R′	R″	Stellung der NO_2-Gruppe	LD_{50}
C_2H_5O	C_2H_5O	4	3
C_2H_5O	C_2H_5	4	1
C_2H_5O	C_2H_5	2	3,8
C_2H_5O	C_2H_5	3	1
C_2H_5O	CH_3	4	1
C_2H_5O	CH_3	2	2
C_2H_5O	CH_3	3	1
i-C_3H_7O	CH_3	4	0,5

Tabelle 12.29
Toxizität von Paraoxon, Armin und analogen Verbindungen als LD_{50}, oral, Ratten, in mg/kg (nach SCHRADER, 1963)



phorylierung des Enzyms wird durch den aziden 4-Nitrophenylrest ermöglicht. Mit unsubstituiertem Phenylrest sind die Verbindungen biologisch inaktiv.

Verbindungen dieser Art wirken nach Inhalation ihrer Dämpfe und perkutan. Tabelle 12.29 enthält einige Toxizitätsangaben ausgewählter Verbindungen. Die Werte lassen erkennen, daß die Phosphonate gegenüber den Phosphaten giftiger sind. Durch ein 0-Isopropyl steigert sich die Giftigkeit gegenüber 0-Äthyl. Die Giftigkeit nimmt bei den Verbindungen ab, in denen die Nitrogruppe in 2-Stellung steht. Substituenten anderer Art am Ring vermindern die biologische Aktivität.

Armin besitzt eine zehnfach stärkere ChE-hemmende Wirkung (pI_{50} 7,9) als Paraoxon (pI_{50} 6,8). Der wohl stärkste ChE-Hemmer unter diesen Verbindungen ist das 0-Isobutyl-0-(4-nitrophenyl)-methylphosphonat mit pI_{50} 9.6. Das 0,0-Diamyl-0-(4-nitrophenyl)-phosphat ist in seiner Hemmwirkung mit Armin vergleichbar.

Geringe Paraoxon- und Arminkonzentrationen wirken stark miotisch ($1 : 10^4$ bzw. $1 : 2 \cdot 10^4$), weshalb sie auch in stark verdünnten Lösungen als Glaukomtherapeutika Verwendung finden.

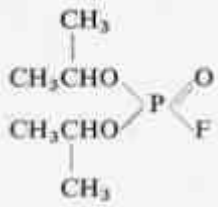
Nach amerikanischen Untersuchungen (1958, Edgewood-Arsenal) sind Paraoxonaerosole (Durchmesser 0,9 nm) äußerst giftig. Bei Ratten war die Toxizität der Aerosole nur 3,5mal geringer als bei Sarinaerosolen. Die für eine Einwirkungszeit von 10 min angegebenen Werte für die LC_{50} betrugen für Paraoxon 89 mg · m^{-3}, für Sarin 27 mg · m^{-3}.

Durch physische Belastung nahm die Toxizität durch die Zunahme des Atemminutenvolumens um über das Doppelte zu. Die Werte im Drehkäfig ergaben die LC_{50} für Paraoxon 32 mg · m^{-3}, für Sarin 10 mg · m^{-3}.

12.4.5. DFP und verwandte Verbindungen

Das DFP gehört zu den 0,0-Dialkylfluorphosphaten, die bereits 1932 von LANGE und von KRUEGER hergestellt und teilweise in ihrer toxischen Wirkung beschrieben wurden.

Das DFP ist chemisch das 0,0-Diisopropylfluorphosphat, auch Dipropoxy(2)-methylphosphorylfluorid.



(12.152)

Diese Verbindung wurde in Großbritannien zu Beginn des zweiten Weltkriegs untersucht und im Dezember 1941 durch den Leiter der Forschungsgruppe SAUNDERS auf einer geheimen Konferenz als Kampfstoff vorgeschlagen. Die Zusammenarbeit der britischen und US-amerikanischen militärchemischen Stellen führte zu dem Entschluß, DFP als Kampfstoff zu produzieren und in die Bewaffnung aufzunehmen.
Das DFP und viele andere Dialkoxyfluorphosphate konnten schon 1937/38 durch die SCHRADERsche Arbeitsgruppe im faschistischen Deutschland hergestellt und untersucht werden. Keine dieser Verbindungen kam später in die engere Wahl als möglicher Kampfstoff, da man sich auf die giftigeren Dialkylamino-0-alkylazylphosphate orientierte, später auf Sarin und seine analogen Verbindungen. Das DFP zählt heute zu den am meisten untersuchten Phosphororganylen. Es ist eine in der Enzymforschung viel benutzte Substanz und dürfte als Kampfstoff keine Bedeutung mehr haben.

Physikalische und chemische Eigenschaften

DFP ist eine farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit. Das große Temperaturintervall, in der die Verbindung flüssig ist (+183 bis −82 °C), erweckte im Hinblick auf seine Anwendung bei extrem tiefen Temperaturen besonders als Komponente taktischer Kampfstoffgemische militärisches Interesse. Ein aus 87% DFP und etwa 13% Schwefelyperit bestehendes Gemisch hat eine Erstarrungstemperatur um −36 °C. Solche Ge-

Tabelle 12.30 Physikalische Angaben über DFP

Fp	°C	−82
Kp bei 760 Torr	°C	183
p_s bei 20 °C	Torr	0,57 (0,21)
C_{max} bei 20 °C	$mg \cdot m^{-3}$	5600
Dampfdichte		6,4
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,0611
Löslichkeit in		
– Wasser	%	1,5% (20 °C)
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich
– Kampfstoffen		leicht löslich

mische können unter den verschiedensten klimatischen Bedingungen zur Anwendung kommen.
Chemisch verhält sich DFP analog dem Sarin. Es ist beständiger als Sarin, läßt sich unstabilisiert über einen längeren Zeitraum aufbewahren. Die Aufbewahrung in eisernen Behältnissen erfolgte unter Zusatz fluorwasserstoffbindender Stabilisatoren. Durch Wasser wird DFP hydrolysiert.

$$(i\text{—}C_3H_7O)_2P(=O)F \xrightarrow[-HF]{+HOH} (i\text{—}C_3H_7O)_2P(=O)OH \qquad (12.153)$$

Die Hydrolyse einer 1%igen wäßrigen DFP-Lösung ist bei 15 °C erst nach 72 h vollständig. Die Hydrolysebeständigkeit zeigt sich auch darin, daß kleine Mengen DFP mit Wasserdampf destilliert werden können, ohne daß es zu einer nennenswerten Fluorwasserstoffbildung kommt.
Die für die basische Hydrolyse angegebene Geschwindigkeitskonstante beträgt $k_{OH} = 0{,}83\,l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ (Sarin $25{,}8\,l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$).
Mit Alkalihydroxidlösungen setzt sich DFP nach

$$(i\text{—}C_3H_7O)_2P(=O)F \xrightarrow[-NaF,\,-HOH]{+2NaOH} (i\text{—}C_3H_7O)_2P(=O)ONa \qquad (12.154)$$

um. Bei 25 °C ist die basische Hydrolyse innerhalb 15 min quantitativ.
Durch hochprozentige Alkalihydroxidlösungen wird die Esterbindung gespalten, und die Reaktion verläuft nach

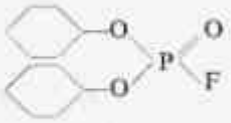
$$(i\text{—}C_3H_7O)_2P(=O)F \xrightarrow[-HOH]{+4NaOH} 2i\text{—}C_3H_7OH + Na_3PO_4 + NaF \qquad (12.155)$$

Die DFP-Hydrolyse wird ebenso wie die Sarinhydrolyse durch bestimmte Nukleophile gefördert, so durch Oxime, Phenolate, Hydroxamsäuren und auch durch die kationiden Kupfer(II)-chelatkomplexe mit Aminen als Liganden, von denen am wirksamsten als Ligand das Bis-1,2-(N,N-dimethylamino)äthan und das 2,2'-Dipyridyl waren.
Sehr hydrolysebeständig ist das *0,0-Dizyklohexylfluorphosphat*, DCHF ($Kp_{0,02}$ 90–96 °C; φ 1,268 g · cm^{-3}). In siedendem Wasser hydrolysiert es nach Stunden. In 2%iger Natronlauge wird nach 1,5 h bei Turbulenz bei 28,5 °C das Fluor quantitativ abgespalten.

Toxische Eigenschaften

Das DFP ist ein relativ starker ChE-Inhibitor (pI_{50} 6,6). Geringe Dosen verursachen ebenso wie bei einer Sarinvergiftung eine starke Pupillenverengung. Nach SAUNDERS tritt diese nach einer Einwirkungszeit von 5 min bei einer Konzentration von 8,2 mg $\times$ m^{-3} auf und dauert bis zu 7 Tagen. Die Miosis hält bis 72 h unvermindert an und

führt zur absoluten Inaktivität bei den Geschädigten. Sie wurde in einigen Fällen bis zu 3 Monaten beobachtet.
Bei Inhalation kommt es zu leichten Vergiftungen bei 25 mg · min · m^{-3}, während schwere und tödliche bei 250 mg · min · m^{-3} zu erwarten sind.
Etwa gleichgiftig ist die sekundäre Butyl- und die sekundäre Dimethylbutylverbindung. Stärker giftiger ist das DCHF (12.156). Alle anderen Verbindungen sind nicht so toxisch.



(12.156)

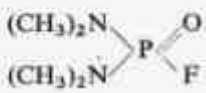
Wird eine Propoxygruppe im DFP durch ein Alkyl ersetzt, so liegen die 0-Alkyl-alkylfluorphosphonate vor, die um ein Vielfaches giftiger sind und zu denen die Kampfstoffe Sarin und Soman gehören (vgl. 12.2.). Tritt an Stelle des Fluoratoms im DFP ein Azid $(i\text{-}C_3H_7O)_2P(O)N_3$, so soll diese Verbindung giftiger sein (pI_{50} 6,8).

12.4.6. Alkylaminoazylphosphate

In Deutschland untersuchte man vor dem zweiten Weltkrieg eine sehr große Zahl phosphororganischer Verbindungen mit Alkylaminogruppen im Molekül. Neben wirksamen Insektiziden fand man eine Reihe potentieller Kampfstoffe, von denen später das Tabun produziert und als Kampfstoff bereitgestellt wurde. Die anfangs synthetisierten nichtazylierten Aminophosphorsäureester erwiesen sich als biologisch inaktiv. Die Giftigkeit dieser Verbindungen nach der Einführung eines Azyls, wie von Fluor oder Zyan, veranlaßte SCHRADER und andere, 1937 bis 1939 Patentansprüche auf diese Verbindungen geltend zu machen, die dann zu militärischen Geheimpatenten führten.
Unabhängig von den deutschen Arbeiten gelangten während des Krieges auch britische und amerikanische Forschergruppen zu gleichen Verbindungen und Verbindungstypen.

Die Alkylaminofluorphosphate (12.157) sind flüssige und kristalline Substanzen. Ihr giftigster Vertreter ist das Bis-(dimethylamino)-fluorphosphat (12.158), bekannt als Dimefox, ein sehr starkes Systemgift. Keine dieser Verbindungen erwies sich als Kampfstoff geeignet.

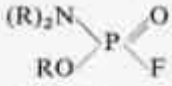
(12.157)



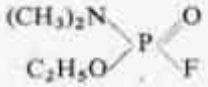
(12.158)

Gegenüber den Diaminoverbindungen sind die Monoamino-Alkylfluorphosphate (12.159) giftiger (vgl. Tab. 12.31). Im Gegensatz zu diesen bewirken sie bei Vergiftungen die Pupillenverengung.

Aus dieser Verbindungsgruppe ist das Dimethylamino-äthylfluorphosphat (Fluortabun, 12.160) zweimal giftiger als DFP. Es kam als potentieller Kampfstoff in die engere Wahl.

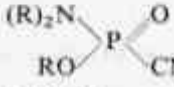


(12.159)

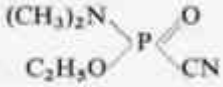


(12.160)

Nach der Einführung einer Zyangruppe als Azyl gelangt man zu den bedeutend giftigeren Dialkylaminoalkylzyanphosphaten (12.161) und zum Kampfstoff Tabun, dem Dimethylamino-äthylzyanphosphat (12.162).

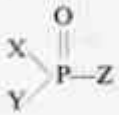


(12.161)



(12.162)

Tabelle 12.31 Eigenschaften ausgewählter Alkylaminofluorphosphate und -zyanphosphate (nach Literaturangaben)



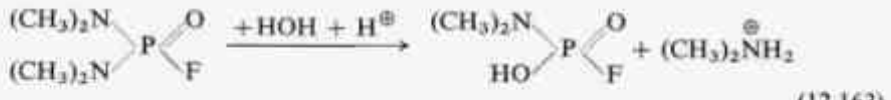
X	Y	Z	Kp	F	LD_{50} (Mäuse, s.c.)
			°C (Torr)	°C	mg/kg
$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	F	92 (18)	–	1
$(C_2H_5)_2N$	$(C_2H_5)_2N$	F	124 (20)	–	160
$(C_4H_9)_2N$	$(C_4H_9)_2N$	F	–	59,5	16
C_6H_5—NH	C_6H_5—NH	F	–	145	90
C_6H_{11}—NH	C_6H_{11}—NH	F	145 (0,3)	127	9
$(CH_3)_2N$	C_2H_5O	F	76–78 (18)	–	2,5
C_6H_5—NH	C_2H_5O	F	150 (0,2)	50	10
$(CH_3)_2N$	CH_3O	CN	60–70 (1,5)	–	1,9
$(CH_3)_2N$	C_2H_5O	CN	108 (12)	–	0,6
$(CH_3)_2N$	i-C_3H_7O	CN	93–94 (4,3)	–	0,46
$(CH_3)_2N$	$C_6H_{11}O$	CN	140 (2)	–	–
$(C_2H_5)_2N$	C_2H_5O	CN	94–95 (2)	–	4,0

12.4.6.1. Dimefox und verwandte Verbindungen

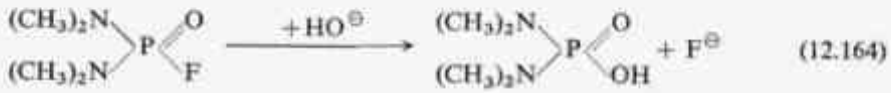
Dimefox (12.158) hat eine ausgezeichnete systemische Wirkung. Auf Grund seiner hohen Toxizität dürfen Dimefox-Präparate nicht gespritzt werden und werden als schwachprozentige Lösungen (< 0,5%) auf den Boden unmittelbar an den Wurzelstock der Pflanze verteilt. Bei Verwendung für Bäume, um diese vor Insektenbefall zu schützen, wird das Dimefox in Gelatine-Kapseln gefüllt, die sich 24 h nach dem Eingraben an den Wurzeln auflösen. Es wird über die Wurzeln von der Pflanze aufgenommen.

Eigenschaften

Dimefox ist eine farblose, bewegliche, schwach riechende Flüssigkeit (Kp_{10} 80 °C; p_s bei 20 °C 0,11 Torr, C_{max} bei 25 °C 2,2 mg · l^{-1}, ϱ bei 20 °C 1,12 g · cm^{-3}).
Dimefox löst sich in jedem Verhältnis in Wasser und wird nur wenig hydrolysiert. Die Hydrolyse wird im sauren Medium beschleunigt, in schwach alkalischer Lösung nicht. Im neutralen Medium hydrolysieren 9% nach 30 min, 30% nach 500 h. Andere Angaben geben Hydrolysehalbwertzeiten bei pH 4: 8,6 d; pH 6: 2 Jahre; pH 8: 10 Jahre an (nach METCALF). Im Rückfluß gekocht, ist das Fluor nach 30 min quantitativ abgespalten. Für die alkalische Hydrolyse beträgt die Geschwindigkeitskonstante k_{OH} bei 25 °C 5,6 · 10^{-5} l · mol^{-1} · s^{-1}.
Im sauren Medium bilden sich bei der Hydrolyse andere Produkte als im alkalischen (s. auch Tabun).



(12.163)



(12.164)

Dimefox wirkt nicht miotisch. Die perkutane Resorptionswirkung ist gering. Die LCt_{50} für Mäuse beträgt 950 mg · min · m^{-3}.
Die gleiche Toxizität soll die analoge Azidverbindung $[(CH_3)_2N]_2P(O)N_3$ besitzen.
Von den Monoaminoverbindungen sei das sogenannte *Fluortabun*, das Dimethylamino-äthylfluorphosphat (12.160), angeführt. Es ist eine in Wasser lösliche und sehr flüchtige Flüssigkeit. Sie wird hydrolysiert, im sauren Medium wie Dimefox unter Spaltung der P—N-Bindung, im alkalischen der P—F-Bindung.

12.4.6.2. Tabun und verwandte Verbindungen

Tabun (12.162) war der erste phosphororganische Kampfstoff, der während des zweiten Weltkriegs in entsprechenden Anwendungsmitteln gelagert wurde. Er gehörte mit der Bezeichnung

T 83 zu den sogenannten Trilonkampfstoffen. Tabun und seine analogen Monoaminoverbindungen sind als Alkylester der Dialkylaminozyanphosphorsäure aufzufassen.
Ihre Herstellung erfolgte durch Reaktion des entsprechenden Dialkylaminophosphoryldichlorids mit Alkylzyanid und dem Alkohol in einem inerten Lösungsmittel wie Chlorbenzol nach

(12.165)

Physikalische Eigenschaften

Tabun ist im reinen Zustand eine wasserklare Flüssigkeit, während das technische Produkt bräunlich gefärbt ist. Die reine Flüssigkeit hat einen fruchtartigen Geruch. Das unreine Produkt bzw. teilweise zersetztes Tabun riecht durch die Zyanwasserstoffbildung nach Bittermandeln, bei höheren Konzentrationen nach Aminen.
Tabun löst sich gut in halogenierten Alkanen, Benzol, Benzolhomologen, Azeton und Methanol. Es ist wenig löslich in flüssigen Kohlenwasserstoffen. Mit Petroleum emulgiert es beim Schütteln. Die Emulsion trennt sich beim Stehenlassen.
Wegen des geringen Dampfdruckes kann Tabun sehr seßhaft sein und ist darin mit Schwefelyperit vergleichbar. Die faschistische deutsche Armee sah den Einsatz von Tabun als Aerosol vor. Sie verfügte anfangs über das Tabun A, das 5% Chlorbenzol enthielt, und später zur besseren Stabilisierung über das Tabun B mit 20% Chlorbenzol.

Chemische Eigenschaften

Tabun und die analogen Dialkylamino-alkylzyanphosphate sind relativ instabile Verbindungen. Oberhalb 200 °C spaltet Tabun Zyanwasserstoff ab. In metallischen Behältern läßt es sich mit entsprechender Stabilisierung lange Zeit aufbewahren.
In wäßrigen Lösungen ist Tabun unbeständig. Zu bemerken ist, daß mit der Einführung einer Dialkylaminogruppe hydrolysebeständigere Verbindungen vorliegen, als es die

Tabelle 12.32
Physikalische Angaben über Tabun

Fp	°C	−48
Kp bei 760 Torr	°C	237–240
p_s bei 20 °C	Torr	0,073
C_{max} bei 20 °C	$mg \cdot l^{-1}$	0,6
Dampfdichte		5,6
ϱ bei 20 °C	$g \cdot cm^{-3}$	1,077 (... (1,0971)
Löslichkeit in		
– Wasser	%	12
– organischen Lösungsmitteln		leicht löslich
– Kampfstoffen		leicht löslich

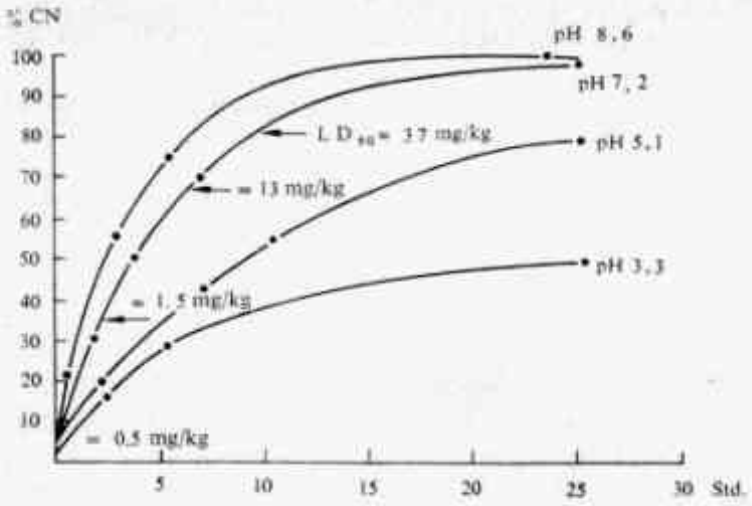
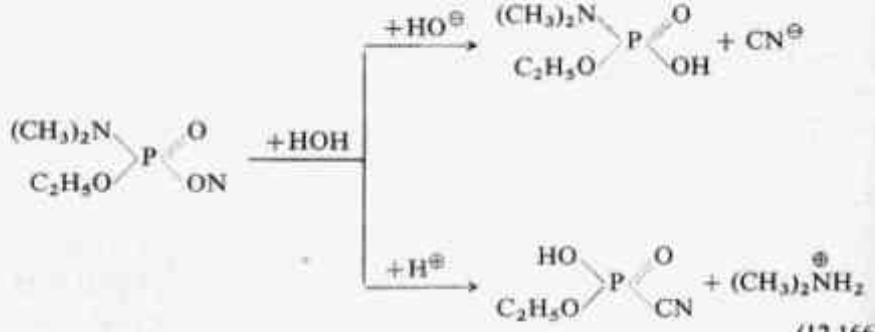


Bild 12.13 Die Hydrolyse von Tabun in Abhängigkeit vom pH-Wert in Verbindung mit der Ermittlung der Toxizität der wäßrigen Lösungen (LD_{50}, weiße Mäuse) nach HOLMSTEDT (1951)

Dialkylzyanphosphate sind. Mit der Alkyllänge verringert sich die Hydrolysegeschwindigkeit.

Bei der spontanen Hydrolyse im neutralen Medium wird bereits in der ersten Phase neben der P—CN-Bindung die P—N-Bindung angegriffen. Das erklärt die starke Toxizitätsabnahme wäßriger Tabunlösungen (vgl. Bild 12.13).

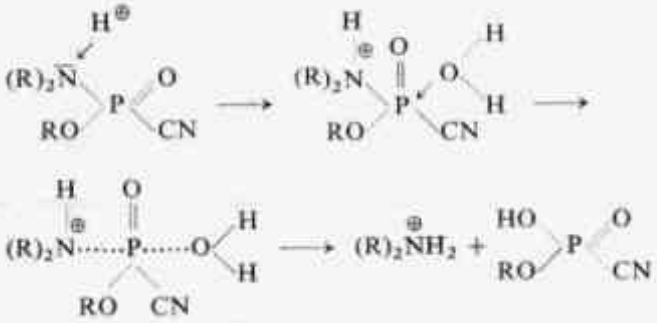


(12.166)

Der Hydrolyseverlauf wird durch die Nukleophilie des Aminostickstoffs und durch den schwachen —I-Effekt der Zyangruppe bestimmt, der zwangsläufig eine geringe Polarisierung des Moleküls am P-Atom zur Folge hat. Durch die größere Elektronendichte am P-Atom neigt dieses weniger dazu, sich direkten nukleophilen Angriffen, wie etwa durch Hydroxidionen, auszusetzen. Das erklärt auch die bessere Hydrolysebeständigkeit von Tabun gegenüber Sarin.

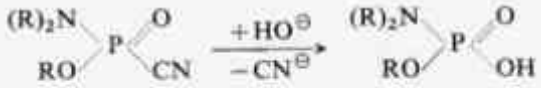
In Gegenwart von Wasserstoffionen wird durch Protonisierung des N-Atoms die

Polarität der P—N-Bindung vergrößert. Die Spaltung der P—N-Bindung kann dann durch nukleophile Reaktionen der Wassermoleküle auf das P-Atom erfolgen.



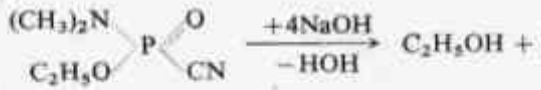
(12.167)

Bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit der gesamten Reaktion ist die 1. Stufe. Daraus ergibt sich die pH-Abhängigkeit der Reaktion. Mit steigender Wasserstoffionenkonzentration wird die Abspaltung des Dimethylamins beschleunigt.
Die Hydrolyse im alkalischen Medium verläuft nach



(12.168)

Für sie trifft der bekannte Mechanismus zu.
Die Geschwindigkeitskonstante für die basische Hydrolyse beträgt k_{OH} 7,5 l · mol^{-1} · s^{-1} bei 25 °C.
Die Hydrolyse wird durch Wärme beträchtlich beschleunigt. Bei 95 °C werden im neutralen Medium 50% Zyanid nach 10 min, bei normalen Temperaturen nach 9 h abgespalten.



(12.169)

Toxische Eigenschaften

Tabun ist etwa 5mal giftiger als DFP. Es wirkt nach Inhalation, Hautresorption usw. Die Wirkung tritt je nach Dosis unmittelbar, spätestens binnen 10 min auf. Das Vergiftungsbild gleicht im wesentlichen der einer Sarinvergiftung.
Tabun ist ein starker ChE-Inhibitor (pI_{50} 8,6). Wirksamer ist das N,N-Dimethylamino-o-isopropylzyanphosphat (pI_{50} 8,9).
Leichte Vergiftungen entstehen bei etwa 10 mg · min · m^{-3}. Es kommt zur Pupillenverengung und Kontraktion der Bronchien. Die Atmung ist für 24 h erschwert.
Offizielle schwedische Angaben (nach SIPRI) geben für das Tabun eine mittlere handlungsunfähigmachende Konzentration als ICt_{50} von 100 mg · min · m^{-3} an. Diese Konzentration führt zu schweren oder mittleren Vergiftungen. Die LCt_{50} soll 400 mg · min · m^{-3} betragen. Die tödliche Wirkung tritt nach 15 bis 20 min ein. Für physisch

belastete Menschen wird von der schwedischen FOA eine LCt_{50} von 100 mg · min · m^{-3} mitgeteilt.
Perkutan sollen für Menschen etwa 1000 mg tödlich sein. Die letale Oraldosis liegt bei 5 mg/kg.

12.5. Gefechtsanwendung phosphororganischer Kampfstoffe

Das Hauptziel der Anwendung phosphororganischer Kampfstoffe vom Typ Sarin und VX durch die imperialistischen Armeen ist die Außergefechtsetzung des gesamten überfallenen gegnerischen Personalbestandes durch Tötung. Kampfstoffe beider Typen werden als Flüssigkeit, Spray oder Aerosol eingesetzt. Dampfförmige Kampfstoffwolken bilden nur Kampfstoffe vom Typ Sarin.

Kampfstoffe wie Sarin und vor allem VX sind als Inhalationsgifte um 10^2 bis 10^3 giftiger als die lungen-, allgemeinen oder hautschädigenden Kampfstoffe. Die Perkutantoxizität für VX liegt um etwa $3 \cdot 10^2$ mal höher als die der hautschädigenden Kampfstoffe. Es sind Substanzen, die eine relativ niedrige Letalität aufweisen und gegenwärtig zu den giftigsten synthetischen Giftstoffen zählen.
Phosphororganische Kampfstoffe wirken sehr schnell tödlich. Der Wirkungseintritt der Perkutanvergiftungen durch V-Kampfstoffe ist verzögert und tödlich. Ohne Ausnahme sind die bekannt gewordenen phosphororganischen Kampfstoffe zu allen Jahreszeiten und in allen klimatischen Zonen anwendbar. Mit ihrem Einsatz ist unter allen meteorologischen Bedingungen zu rechnen. Ihre Seßhaftigkeit, Wirkungsdauer und die Ausbreitung ihrer Wolken ist von diesen abhängig. Seßhaftigkeit oder Wirkungsdauer können je nach den meteorologischen Verhältnissen, der Gelände- und Oberflächenbeschaffenheit und der Art des phosphororganischen Kampfstoffs Minuten bis Tage und Wochen anhalten. Die Ausbreitung gefährlicher Sarin- oder Somanwolken kann 20 km und mehr betragen; die Ausbreitung der VX-Wolken ist geringer (2 bis 5 km). Die Seßhaftigkeit von Sarin kann durch Zusätze zur Erhöhung der Viskosität verbessert werden.
Bei Angriffshandlungen sollen nach USA-Vorschriften phosphororganische Kampfstoffe zur Bekämpfung der gegnerischen Reserven, zur Sperrung von vorgesehenen Abschnitten der Gefechtsfelder, gegen Stellungen des sich verteidigenden Gegners in der Hauptstoßrichtung und gegen Ziele, die durch Kernwaffen nicht bekämpft werden können, zum Einsatz kommen. Die Anwendung von V-Stoffen soll direkt auf den gegnerischen Personalbestand oder indirekt durch Vergiftung der Technik und des Geländes erfolgen, vor allem um dem Manöver angreifender Truppen entgegenzuwirken sowie zur Sicherung eigener Flanken und kurz vor der Besetzung oder Forcierung gegnerischer Abschnitte.
In der Verteidigung soll der Einsatz phosphororganischer Kampfstoffe gegen gegneri-

sche Truppen in den Konzentrierungs- und Bereitstellungsräumen erfolgen, um die Angriffsvorbereitungen zu erschweren, gegen in Gefechtsordnung zum Angriff übergehende Truppen und zur Unterstützung eigener Sicherungshandlungen. Durch Sarinanwendung soll eine Blockierung durchgebrochener gegnerischer Gruppierungen und die Unterstützung der eigenen Gegenangriffe erreicht werden. Der Einsatz von V-Kampfstoffen soll das gesamte gegnerische Manöver erschweren und das Gefechtsfeld isolieren.

Bei Rückzugshandlungen erfolgt die Anwendung von VX zur Vergiftung zurückgelassener Kampftechnik, Ausrüstung, anderer materieller Werte, von Nahrungs- und Genußmitteln, Wasserversorgungsanlagen und landwirtschaftlicher erntereifer Kulturen.

Durch Einsatz von phosphororganischen Kampfstoffen soll der Gegner aufgehalten und zur Desorganisation gezwungen werden. Ihr Einsatz verfolgt die Kanalisation der gegnerischen Truppen und die Schaffung günstiger Ziele für den Einsatz von Kernwaffen.

Phosphororganische nervenschädigende Kampfstoffe sind durch alle üblichen Mittel anwendbar. Flüssiges VX, das bevorzugt zur Vergiftung des Personals bzw. von Kampftechnik und Gebäude dienen soll, befindet sich vor allem in Bomben, Landminen, Feldartillerieraketen, Gefechtsköpfen von operativ-taktischen Raketen und wird aus Flugzeugabsprühgeräten durch Jagdbomber, wie vom Typ F-100, F-105, F-4C, versprüht.

Beim Einsatz von Bomben aus einer B 52 oder Flugzeugen ähnlichen Typs muß mit einer vergifteten Atmosphäre über einem Gebiet von 200 bis 250 km^2 gerechnet werden.

Tabelle 12.32 gibt eine Auswahl bekannt gewordener Anwendungsmittel der USA-Streitkräfte für Sarin und VX an.

Die Überfälle mit phosphororganischen Kampfstoffen erfolgen überraschend und massiert, damit der Gegner nicht mehr in der Lage sein soll, unvergiftet die persönliche Schutzausrüstung anzulegen, und damit er durch wenige Atemzüge tödlich vergiftet wird. Der Kampfstoff wird innerhalb 30 s freigesetzt. Im Gefecht sind nach BINENFELD (1966) bis zu 5 letale Dosen als Konzentration zu erwarten. Der Einsatz von Sarin oder Soman kann kombiniert mit VX erfolgen, um durch die Perkutanwirkung von VX auch den Personalbestand zu vergiften, der in der Lage war, sich rechtzeitig vor der Inhalationsgiftwirkung zu schützen. Durch den verzögerten Wirkungseintritt einer VX-Perkutanvergiftung lassen sich die tatsächlichen Ausfälle wenige Minuten nach dem Überfall nicht genau einschätzen. Ebenso ist mit dem kombinierten Einsatz von Sarin und O-(N,N-Dialkylaminoalkyl)-alkylfluorphosphonaten zu rechnen, da die letzteren ebenfalls eine höhere Perkutantoxizität besitzen als Sarin.

V-Kampfstoffe eignen sich besonders für eine lang anhaltende Vergiftung des Territoriums. Die Atmosphäre kann bei günstigen meteorologischen Verhältnissen für mehrere Stunden mit Sarin vergiftet werden.

Die bei überraschenden Überfällen zur Bildung einer ICt_{50} anzuwendenden Kampf-

Tabelle 12.33 Anwendungsmittel der USA-Streitkräfte für Sarin und VX (Stand 1972)

	Kampfstoff	Gesamtgewicht kg	Kampfstoffmenge kg	Bemerkungen
Mittel der Landstreitkräfte				
Mörser- und Artilleriemunition				
Geschoß 105 mm, M360	GB	16,1	0,74	
Projektil 155 mm, M121	GB/VX	45,9	2,95	
Projektil 155 mm, M122	GB/VX	45,9	2,95	
Projektil 8 inch, M426	GB/VX	97,0	7,2/6,4	
Granate 175 mm, T223	GB (VX)	66,8	6,7/6,0	
Granate 5 inch/38, Mk53	GB (VX)		1,4	US-Navy
Granate 5 inch/54, Mk54	GB (VX)		1,9	US-Navy
Rakete 4,5 inch, T164	GB		1,5	
Rakete 115 mm, M55	GB/VX	26,4	4,8/4,54	BOLT
Rakete 5 inch, Mk40	GB	22,9	2,2	Mk105-Werfer US-Navy
Raketengefechtsköpfe operativ-taktischer Raketen				
318 mm, M206	GB	119	30	Little John
762 mm, M79	GB	568	177	Honest John
762 mm, M190	GB/VX	568	217/210	Honest John
M213	GB	744	190	Sergant
M212	GB/VX	744	195	Sergant
M27	GB			Lance
Landminen				
Chem. Mine, 2 gal, M23	VX	10,5		
Mittel der Luftstreitkräfte				
Absprühgeräte	(wie für HD, vgl. Tab. 12.18)			
E29R1	VX			
TMU-28B	VX		etwa 625 l	für F111
Aero 14B	VX/GB[1])		etwa 315 l	F105 u.a.
Freifallende Bomben				
500 lb, Mk94	GB	222	50	US-Navy
500 lb, Mk116	GB/VX			«Weteye»
750 lb, MC-1	GB	322	100	
1000 lb, M34A1	GB	513	89,6	Cluster

Verschiedene Kleinstbomben zur Anwendung in Bündelsystemen, Verteilervorrichtungen, Raketengefechtsköpfen, z.B. 10 lb M125A1 (GB), E112, E118, E139, M139, E130R2, E133, BLU-19/B23 alle mit GB (oder GD).

[1]) Mit verbesserter Viskosität.

stoffmengen werden bei Sarin und Soman etwa 2000 kg/km² und für VX etwa 100 bis 250 kg/km² betragen.
Nach amerikanischen Angaben vergiftet eine 500-lb-Sarinbombe vom Typ Mk 116 die Atmosphäre über einer Fläche von 3600 bis 5700 m² mit einer Gefechtskonzentration von 35 mg · min · m^{-3}.
Durch den Abwurf von Kleinstbomben, die mit etwa 2 kg Sarin gefüllt sind, kann ein Überschallflugzeug mittels einer 40rohrigen Abgabevorrichtung (insgesamt etwa 80 kg Sarin) nach Bildung einer linienförmigen Vergiftungsquelle die Atmosphäre über einer Fläche von 15 ha zu 30% mit einer LCt_{50} und über einer Fläche von 25 ha mit einer ICt_{50} vergiften.
Mit einer Salve des 45rohrigen 115-mm-Mehrfachwerfers BOLT können etwa 225 kg Sarin bzw. etwa 220 kg VX verteilt werden. Damit wird eine Fläche von etwa 5 bis 6 ha vergiftet. Eine einzelne 115-mm-Feldartillerierakete vergiftet eine Fläche mit einem Radius von etwa 25 m mit einer ICt_{50}.
Die chemischen Gefechtsköpfe von operativ-taktischen Raketen, z. B. der HONEST JOHN, sind mit 368 Kleinstbomben vom Typ M 139 (gleich 216 kg Sarin) gefüllt. Bei der Detonation in größerer Höhe über dem Ziel lassen sich mit diesem Gefechtskopf bis zu 200 ha, bei geringerer Detonationshöhe bis zu 110 ha vergiften.
Mit Flugzeugabsprühgeräten können Ziele mit mehreren Hundert Hektar mit phosphororganischen Kampfstoffen angegriffen und in ihrem gesamten Ausmaß vergiftet werden. Die USA-Streitkräfte verfügen über verschiedene Typen von Flugzeugabsprühgeräten zur Erzeugung von Sprays mit flüssigem VX bzw. verdicktem Sarin.
Ein oder zwei Jagdbomber sind in der Lage, 20 bis 80 ha, vier bis zu 200 ha zu vergiften. Die Maschinen führen neben der anderen Munition ein oder zwei Absprühgeräte mit. Ihr Einsatz erfolgt gegen feindliche Truppen außerhalb dem Wirkungsbereich der Artillerie im gegnerischen Gebiet zur Schaffung plötzlicher chemischer Sperren oder als überraschende chemische Überfälle sowie zur Unterstützung von Luft- und Seelandeoperationen.
Die mit phosphororganischen Kampfstoffen gefüllte Munition der USA-Streitkräfte ist mit drei grünen Ringen gekennzeichnet. Ebenfalls sind alle Kampfstoff betreffenden Markierungen grün. Neben dem Wort «GAS» wird die Kode für den Kampfstoff angegeben, für Sarin GB, für Soman GD, für CMPF GF und für das 0-Äthyl-S-(N,N-diisopropylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat VX.
Kampfstoffe aus der Gruppe der Alkylfluorphosphonate sowie das Tabun zählt man zu den G-Kampfstoffen, die sogenannten Thiolcholine und ähnliche Verbindungen (Amiton) zu den V-Kampfstoffen. Die V-Stoffe sind identisch mit den in Frankreich als A-Stoffe und in Schweden als F-Stoffe bezeichneten Substanzen.
Neben den gegenwärtig bekannten strukturmäßigen phosphororganischen Kampfstoffen imperialistischer Armeen muß mit einer größeren Zahl anderer Phosphororganyle als potentielle Kampfstoffe bei Sabotagehandlungen und zur Vergiftung lebender landwirtschaftlicher Kulturpflanzen gerechnet werden.
In Sabotagehandlungen und als Systemgifte zur Vergiftung von Pflanzen eignen sich

alle angemessenen giftigen Phosphororganyle. Bei Systemgiften kann die Wirkung in der Pflanze in Abhängigkeit von Konzentration und Art des Giftes bis über die Ernte und Verarbeitung bestehenbleiben.
Obwohl die Giftigkeit dieser Verbindungen teilweise geringer ist als die vom Sarin oder VX, muß man die Folgen in Betracht ziehen, die nach dem Genuß vergifteter pflanzlicher Erzeugnisse auftreten.
Die Anwendung von Phosphororganylen kann sich auch auf die Vergiftung von Wasserversorgungsanlagen und anderer lebenswichtiger Nahrungs- und Genußmittel erstrecken. Ziel der Anwendung ist in allen Fällen die hinterhältige Vergiftung des Gegners. 50 bis 100 kg V-Kampfstoffe reichen bei vollständiger Durchmischung zur Vergiftung von 5 Millionen Liter Wasser aus, um nach dem Genuß von 0,1 bis 0,5 l ernsthafte Vergiftungen herbeizuführen.

12.6. Schutz gegen phosphororganische Kampfstoffe und Entgiftung

12.6.1. Schutz

Die hohe Toxizität der phosphororganischen nervenschädigenden Kampfstoffe, ihre relativ schnelle Wirkung bei niedrigen Konzentrationen und ihre schwierige Indikation sowie die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten und die großen Ausbreitungstiefen in der Abzugsrichtung erfordern eine schnelle und komplexe Organisation der Maßnahmen zum Schutz.
Für die Erhaltung der Gefechtsbereitschaft der Truppen ist Voraussetzung:
- die ständige Einsatzbereitschaft der persönlichen Schutzausrüstung;
- das sofortige Aufsetzen der Schutzmaske und das unverzügliche Benutzen aller weiteren Schutzausrüstungsgegenstände, auch wenn es sich nicht um chemische Überfälle handeln sollte;
- die Benutzung der persönlichen Schutzausrüstung bis zur endgültigen Aufklärung, daß es sich nicht um einen chemischen Überfall handelte bzw. bis die Konzentration oder die Vergiftungsdichte unter den zulässigen Werten liegt;
- das ständige Training mit der persönlichen Schutzausrüstung bis zu ihrer Beherrschung in allen Situationen und bei maximaler körperlicher Belastung.

Die strukturmäßige Schutzausrüstung unserer Armeen schützt gegen die Einwirkung phosphororganischer Kampfstoffe als Dämpfe, Aerosole und Flüssigkeiten vollständig. Voraussetzung sind ihr einwandfreier Zustand und ihre ausgezeichnete Beherrschung.
Bei der Anwendung von V-Kampfstoffen haben nur gut ausgebildete und mit der persönlichen Schutzausrüstung perfektioniert handelnde Truppen Überlebenschancen. Die Atmung muß bei chemischen Überfällen mit VX und Sarin sofort unterbrochen werden.
Auf die Haut oder auf die Ausrüstung und Bekleidung gelangter Kampfstoff ist sofort mit den Mitteln des persönlichen Entgiftungspäckchens zu entfernen bzw. zu entgiften.

Auf der Haut hat die Entgiftung innerhalb von 2 min zu erfolgen, dann überleben nach BINENFELD bei einem Tropfen Sarin 80% die Vergiftung, innerhalb 5 min noch 30% und über 10 min keiner. Das trifft ebenso für die Anwendung der Antidote aus dem medizinischen Schutzpäckchen zu, die innerhalb 2 min nach der Vergiftung erfolgen muß.
Bei längerem Aufenthalt in der vergifteten Atmosphäre bzw. im vergifteten Gelände ist die persönliche Schutzausrüstung von Zeit zu Zeit am Mann zu entgiften.
Durch die normale Bekleidung dringen vor allem die flüssigen V-Kampfstoffe sehr schnell. Durch spezielle Imprägnierungen der Bekleidung und Unterwäsche kann ein zeitlicher begrenzter Schutz gegen die Aerosol- und Flüssigkeitsteilchen erreicht werden.
Da phosphororganische Kampfstoffe sowohl durch die verletzte als auch unverletzte Haut in den Organismus dringen, ist die persönliche Hygiene oberstes Gebot. Eine saubere, trockene Haut läßt die Kampfstoffe langsamer eindringen als schmutzige und verschwitzte. Rissige und verletzte Haut muß zur Verhinderung einer schnellen Resorption verklebt werden.
Wasser, Nahrungsmittel, Feldfrüchte und ähnliches dürfen erst nach eingehender chemischer Untersuchung und nach Freigabe verwendet werden; das trifft auch auf noch nicht geerntete Feldfrüchte und Obst zu.

12.6.2. Entgiftung

Bei der Entgiftung der phosphororganischen Kampfstoffe bedarf es bei der Verwendung universell wirkender Entgiftungsflüssigkeiten keiner Unterscheidung zwischen G- und V-Kampfstoffen. Die Entgiftung beider Arten ist z. B. mit Alkoholatlösungen von Amino- und Ätheralkoholen in geeigneten nichtwäßrigen Lösungsmittelgemischen und mit wäßrigen Hypochloritlösungen mit entsprechendem pH-Wert möglich.
Zur Entgiftung von G-Kampfstoffen sind außerdem Lösungen von Alkalihydroxiden, Ammoniak, Aminen, Alkalikarbonaten, Phenolaten, Peroxiden und anderen geeignet.
Für V-Kampfstoffe können Chlorierungsmittel in nichtwäßrigen Lösungsmitteln und starke Oxydationsmittel Verwendung finden. Chlorierungs- und Oxydationsmittel spalten bei zyanhaltigen Phosphororganylen das giftige Chlorzyan ab.
Gebäude, Straßen und Kampftechnik lassen sich mit den genannten Mitteln entgiften. Bekleidungs- und Ausrüstungsgegenstände werden im Ammoniak-Dampf-Verfahren oder, sofern es sich um Fluorphosphonate handelt, auch durch Kochen unter Verwendung milder Alkalien und Tensiden entgiftet.
Da Sarin sehr schnell von glatten Oberflächen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Temperatur der darüber strömenden Luft verdampfen kann, wird eventuell eine Spezialbehandlung überflüssig (analytische Kontrolle!). Eine Entgiftung der Technik ist nach dem Passieren von Sarin-Verdampfungswolken nicht erforderlich.

Bei der Anwendung von V-Kampfstoffen ist in jedem Fall zu entgiften. Es ist eine lückenlose Bearbeitung der zu entgiftenden Objekte erforderlich.
Durch phosphororganische Kampfstoffe vergiftete, nicht oder nicht ausreichend verpackte Nahrungsmittel lassen sich nicht entgiften. Sie müssen vernichtet werden. Vergiftetes Wasser läßt sich in Wasserfilterstationen entgiften.

Kontrollfragen

1. Stellen Sie die Formeln nachfolgender Verbindungen auf
   a) 0-(3,3-Dimethyl-sek.butyl)-methylfluorphosphonat;
   b) Bis-(Äthylmethylamino)-zyanphosphat;
   c) 0,0-Diäthyl-S-(2-propylthioäthyl)-thiolphosphat;
   d) O-Äthyl-S-(N,N-dimethylaminoäthyl)-äthylthiolphosphonat;
   e) Di-n-propylfluorphosphat.
2. Wenden Sie die von SCHRADER aufgestellte Grundformel für biologisch aktive Phosphororganyle auf potentielle phosphororganische Kampfstoffe an!
3. Was ist unter einem «Cholinesteraseinhibitor» zu verstehen?
4. Wie wirkt sich eine Inaktivierung des Enzyms Cholinesterase im Organismus aus?
5. Welche Unterschiede bestehen in der Phosphorylierung der Cholinesterase durch Alkylfluorphosphonate und durch V-Stoffe?
6. Welche Typen von Phosphororganylen sind die stärksten Cholinesteraseinhibitoren?
7. Welche toxischen Wirkungen entstehen durch Phosphororganylvergiftungen?
8. Beschreiben Sie die graduellen Vergiftungserscheinungen der Phosphororganylvergiftungen!
9. Welche Struktur-Wirkungsbeziehungen bestehen zwischen den toxischen organischen Phosphaten und Phosphonaten?
10. Welche Struktur-Wirkungsbeziehungen bestehen zwischen Phosphororganylen mit einem Thiono- und einem Thiolschwefel im Molekül?
11. Welche chemischen Eigenschaften sind bei den Alkylfluorphosphonaten zu erwarten?
12. Wie verhalten sich die Alkylfluorphosphonate bei der Hydrolyse in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration?
13. Beschreiben Sie den Reaktionsmechanismus nukleophiler Substitutionsreaktionen am Beispiel Sarin!
14. Welche Beziehungen bestehen zwischen der Konstitution und der Hydrolisierbarkeit von Alkylfluorphosphonaten?
15. Begründen Sie die bessere Reaktionsfähigkeit der Alkylfluorphosphonate gegenüber nukleophilen als gegenüber elektrophilen Reagenzien!
16. Charakterisieren Sie die physikalischen Eigenschaften von Sarin!
17. Vergleichen Sie das Verhalten von Sarin in reinem Wasser von dem in Seewasser!
18. In welchen pH-Bereichen ist die Hydrolysegeschwindigkeit von Sarin am geringsten, und vergleichen Sie das mit anderen Phosphororganylen!
19. Worauf beruht die katalytische Wirkung der Hypochloritionen bei der Hydrolyse von Alkylfluorphosphonaten?
20. Welche Schlußfolgerungen können aus den Reaktionszeiten von Sarin in wäßrigen aktivchlorhaltigen Lösungen verschiedener Konzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert gezogen werden?

21. In welche Reaktion geht Sarin mit Perhydroxidionen ein?
22. Welchen Einfluß haben Amine auf die Sarinhydrolyse?
23. Vergleichen Sie den Einfluß der Amine auf die Sarinhydrolyse mit dem der Hypochlorit-, Perhydroxid-, Hydroxamat- und Monophenolationen!
24. Wie reagieren Amine mit Alkylfluorphosphonaten in nichtwäßrigen Medien?
25. Welchen Einfluß haben Metallionen auf die Sarinhydrolyse?
26. Worauf beruht die äußerst schnelle Reaktivität bestimmter Kupferchelate mit Alkylfluorphosphonaten?
27. Was versteht man unter ARBUSOW-Reaktionen?
28. Wie ist die Toxizität von Sarin einzuschätzen?
29. Welches Verhältnis besteht beim Sarin zwischen der LCt_{50} und dem AMV?
30. Bis zu welcher Konzentration sind Sarindämpfe ungefährlich?
31. Wie hoch ist die für Menschen tödliche Perkutandosis bei Sarin, Soman und VX?
32. Vergleichen Sie die physikalischen Eigenschaften von Sarin und Soman!
33. Wie unterscheiden sich Sarin und Soman in ihren chemischen Eigenschaften?
34. Wie ist die schnellere Hydrolysierbarkeit der O-(N,N-Dialkylaminoalkyl)-methylfluorphosphonate zu erklären?
35. Wie ist die Stabilität der Aminoalkyl-methylfluorphosphonate und die von Sarin?
36. Was bedeutet die Abkürzung CMPF?
    Charakterisieren Sie diese Substanz!
37. Welche Substanzen zählt man in den USA zu den V-Kampfstoffen?
38. Welche Struktur-Wirkungsbeziehungen bestehen zwischen den Alkylaminoalkyl-alkylthiolphosphonaten und -thiophosphaten?
39. Welche Unterschiede bestehen in den toxischen Eigenschaften zwischen den V-Stoffen und den Kampfstoffen der G-Reihe?
40. Welches reaktive Verhalten ergibt sich aus der Konstitution der Alkylaminoäthylalkylthiolphosphonate?
41. Erläutern Sie den Reaktionsweg der V-Stoffe mit elektrophilen Reagenzien!
42. Vergleichen Sie die physikalischen Eigenschaften der V-Kampfstoffe mit denen von Sarin und Schwefelyperit!
43. Wie hydrolysieren die V-Kampfstoffe?
44. Wie reagieren Alkoholate mit V-Stoffen?
45. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von VX mit Hypochloriten in wäßrigen Lösungen auf!
46. Wie reagieren Chlorierungsmittel im nichtwäßrigen Medium mit VX?
47. Wie ist die Toxizität der V-Kampfstoffe einzuschätzen?
48. Charakterisieren Sie die Eigenschaften von Amiton!
49. Welche Bedeutung könnten Systoxderivate als potentielle Kampfstoffe haben?
50. Beschreiben Sie die Isomerisation zwischen Thiono- und Thiolverbindungen, und geben Sie Beispiele dafür!
51. Welche Bedeutung könnte die Isomerisation bei VX haben?
52. Welche Struktur-Wirkungsbeziehungen bestehen bei O-Alkyl-S-(alkylthioalkyl)-thiolphosphaten und den -alkylthiolphosphonaten?
53. Was versteht man unter «Systemgiften»?
54. Welche Metaboliten bilden sich aus Thimet in der Pflanze?
55. Wie verhält sich Paraoxon bei der Hydrolyse in Abhängigkeit vom pH-Wert?

56. Wie ist die mit Sarin und VX gefüllte Munition der USA-Streitkräfte markiert?
57. Welches sind die typischen Anwendungsmittel für den Kampfstoff VX?
58. Begründen Sie die Maßnahmen zum Schutz vor chemischen Kampfstoffen am Beispiel der phosphororganischen nervenschädigenden Kampfstoffe!
59. Begründen Sie die Verwendung von Kalziumhypochloriten zur Entgiftung von Kampfstoffen der G- und V-Reihe!
60. Welche phosphororganischen Kampfstoffe lassen sich mit Alkalilaugen entgiften? Stellen Sie den Beweis an!

Literaturhinweise

Augustinsson, K.-B.: Organiska fosforöreningar som insektsmedel, nergaser och enzymhämmare (Hydrolyse) in Svensk. Kem. Tidskrift *64* (1952), 3, S. 87–113.

Barendas, A. A.: Detectie en bepaling van enkele toxische milieu verentreinigingen; in: TNO Nieuwa (1972) 6, S. 300–304.

Beach, L. K.: Hydrolytic Method for the Determination of some Organophosphorus Fluoridate and Pyroester Compounds; in: Analyt. Chem. *33* (1961) 7, S. 901–906.

Benschop, H. P., u. a.: Decomposition of ω-dimethylaminoalkyl methylphosphonofluoridate and isomerization of 2-dipropylaminoäthyl methylphosphonofluoridothionate; in: Recueil *89* (1970), S. 1025–1037.

Binenfeld, Z.: The cability of nerve gas. Chemical Warfare Symposium Int. Inst. for Peace and Conflict Research, Stockholm 1968, S. 1–15.

Binenfeld, Z.: Neue Nervengifte als Kampfstoffe; in: Vojnosanitetski pregled *23* (1966) 1, S. 40–45.

Courtney, R. C., u. a.: Metal chelate compounds as catalysts in the hydrolysis of isopropyl methylphosphonofluoridate and diisopropylphosphorofluoridate; in: J. Amer. Chem. Soc. *79* (1957) 12, S. 3030–3036.

Creesh, A. H. Mc.: Percutaneous Toxicity; in Toxicol. appl. Pharmacol. *7* (1965) 2, S. 20–26.

Davis, G. T., u. a.: Solvent effects on displacement of fluoride ion from i-propylmethylphosphonofluoridate; in J. Amer. Chem. Soc. *93* (1971), S. 4093–4103.

Domjan, V.: Physikalisch-chemische Charakteristik der V-Stoffe und ihre Entgiftung; in: Vojnotechnički glasnik (1975), S. 57–60.

Eander, I.: Experiments with methyl-fluorophosphorylcholine-inhibited cholinesterase; in: Acta Chim. Scand. *13* (1958), S. 780–781.

Epstein, J.: Nerve Gas in public water; in: Public Health Reports *71* (1956), S. 955–962; weitere Arbeiten über die verschiedensten Probleme der Sarinhydrolyse in: J. Amer. Chem. Soc. *78* (1956), S. 4068–4071; *80* (1958), S. 3596–3598; Science *170* (1970), S. 1396–1398.

Epstein, J., u. a.: The Catalysis of the Hydrolysis of Isopropyl Methylphosphonofluoridate in Aqueous Solutions by Primary Amines; in: J. Amer. Chem. Soc. *92* (1970), S. 7390–7393.

Epstein, I., u. a.: The kinetics and mechanisms of hydrolysis of Phosphonothiolates in dilute aqueons solution; in: Phosphorus *4* (1974), S. 157–163.

Fest, C., und K.-J. Schmidt: The Chemistry of Organophosphorus Pesticides. Berlin–Heidelberg–New York 1973.

Frederiksson, T.: Pharmacological properties of fluorophosphorylcholines; in: Acta Physiol. Scand. *42* (1957), S. 145.

Frederiksson, T.: Studies on the percutaneous absorption of Sarin and two allied Organophosphorus Cholinesterase inhibitors; in: Act. derm.-venereol. 38, Suppl. 41, Stockholm 1958.

Frederiksson, T.: Further studies on fluorophosphorylcholine; in Arch. Intern. Pharmacodyn. *115* (1958), S. 474–482.

Frederiksson, R., C. H. Hansson und B. Holmstedt: Effects of Sarin in the anesthetized and unanesthetized dog following inhalation, percutaneous absorption and intravenous infusion; in: Arch. Intern. Pharmacodyn. *126* (1960), S. 288–302.

Frostling, H.: The Vapour Pressure of O-Ethyl, S-2(N,N-diisopropylamino)-ethylmethylphosphonothionate; in: Act. Chim. Scand., Ser. A, *28* (1974) 1, S. 83–85.

Ghosh, R., und J. F. Newmann: A new group of Organophosphorus pesticides; in: Chem. and Ind. (1955), S. 118.

Grochowski, J. W., und J. Korecki: Badanie szybkośi hydrolyzy fluorku estra pinakolinowego kwasu metanofosfonowego dla różnych pH i temperatur; in: Biuletyn Wojskowej Akad. Techn. XIV (1965), 10 (158), S. 177–189.

Health, D. F.: Organophosphorus Poisons. Anticholinesterases and related compounds. New York–Oxford–London–Paris 1961.

Heilbronn-Wikström, E.: Phosphorylated Cholinesterase; in: Svensk. Kem. Tidskr. *77* (1965) 12, S. 598–630.

Holmstedt, B.: Synthesis and pharmacology of dimethylaminoethoxyphosphoryl cyanide (Tabun) together with description of some allied anticholinesterase compounds containing N-P bond; in: Acta physiol. Scand. *25* (1951), Suppl. 90, S. 1–120.

Holmstedt, B.: Pharmacology of organophosphorus cholinesterase inhibitors; in: Pharmacol. Rev. *11* (1959) 3, S. 648.

Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. XII/1, XII/2; Organophosphorverbindungen von K. Sasse. Stuttgart 1963, 1964.

Hudson, R. F.: Structure and Mechanismen in Organophosphorus Chemistry. London 1965.

Kirby, A. J., und S. G. Warren: The Organic Chemistry of Phosphorus. Amsterdam–London–New York 1967.

Kitz, R. J.: The Chemistry of Anticholinesterase Activity; in: Acta anaesth. Scandinav. (1964) 8, S. 197–218.

Larsson, L.: The alkaline hydrolysis of isopropoxy-methylphosphoryl fluoride (Sarin) and some analogues; in: Acta Chem. Skand. *11* (1957), S. 1131–42; weitere Arbeiten über die Sarinhydrolyse in: Acta Chem. Skand. *12* (1958), S. 723–730; S. 783–785; S. 1226–1230; Svensk. Kem. Tidskrift *70* (1958) 10, S. 405–427.

Metcalf, R. L.: Organic Insecticides. New York 1955.

Nifant'ev, E. E.: Chimija fosfororganicakich soedinenij. Moskau 1971.

O'Brien, R. D.: Toxic Phosphorus Esters. New York–London 1960.

Ooms, A. J. J.: On the possibility to delimitate nerve gases within the field of organophosphorus compounds. SIPRI-Symposium 21.–24.9.1971.

Pochet, A., und G. R. de Vleeschhouwer: Etude pharmacolique d'une phosphothioalkylamine; in: Arch. Intern. Pharmacodyn. *140* (1962) 3/4, S. 669–687.

Saunders, B. C.: Some aspects of the Chemistry and toxic action of organic compounds containing phosphorus and fluorine. Cambridge 1957.

Saunders, B. C.: Chimia i toksikologia organiczeskich sogedinenifoshora i fluro, mit einem Anhang von N. A. Loschatkin und W. W. Smirnow, Moskau 1961.

SCHRADER, G.: Die Entwicklung neuer Insektizide auf der Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen. Weinheim/Bergstr. 1952.

SCHRADER, G.: Die insektiziden Phosphorsäureester; in: Angew. Chem. *69* (1957) 4, S. 86–90.

SCHRADER, G.: Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure-Ester. Weinheim/Bergstraße 1963.

SCHUMACHER, K.: Organophosphat-Antidote; in: Zschr. f. Mil.-Med. *9* (1968) 5, S. 285–289.

STÖHR, R.: Phosphorsäureester-Kampfstoffe; in: Militärwesen/Mil. techn. Beiheft 2 (1958) 5, S. 49–64.

STREMMEL, D.: Gegenwärtiger Entwicklungsstand in der Organophosphat-Antidot-Forschung; in: Zschr. f. Mil.-Med. *13* (1972) 5, S. 288–298.

TAMMELIN, L.-E.: Choline Esters Substrates and Inhibitors of Cholinesterase; in: Svensk. Kem. Tidskrift *70* (1958) 4, S. 157–181.

TAMMELIN, L.-E.: Dialkoxy-phosphorylthiocholines, alkoxymethylphosphorylthiocholines and analogous choline esters; in: Acta Chim. Scand. *11* (1957), S. 1340–1349.

TAMMELIN, L.-E.: Organophosphorylcholines and cholinesterases; in: Ark. Kemi *12* (1968), S. 287–298.

TRAEBERT, H. J.: Eigenschaften der V-Kampfstoffe; in: Militärwesen *11* (1967) 5, S. 657–665.

UHLIK, B., und K. WEBER: Prilog kinetici hydrolize organofosfornih spojeva; in: Arh. hig. rada *16* (1965), S. 329–342.

13. Toxinkampfstoffe

13.1.	Bakterielle Toxine	484
13.1.1.	Botulinustoxin	484
13.1.2.	Tetanustoxin	491
13.1.3.	Weitere tödlich wirkende bakterielle Toxine	491
13.1.4.	Staphylokokken-Enterotoxin	492
13.2.	Tierische Toxinkampfstoffe	493
13.2.1.	Saxitoxin	494
13.2.2.	Tetrodotoxin	495
13.3.	Pflanzliche Toxinkampfstoffe	498
13.3.1.	Rizin	498
13.4.	Anwendung der Toxinkampfstoffe	499
13.5.	Schutz gegen Toxinkampfstoffe und Entgiftung	500
	Kontrollfragen	500
	Literaturhinweise	501

13. Toxinkampfstoffe

Mit der Entdeckung der ersten Toxine erwog man auch ihre militärische Anwendung. Seit dem zweiten Weltkrieg bestehen konkrete Vorstellungen über ihren strategischen und taktischen Einsatz. Zu dieser Zeit isolierte man in den USA die ersten Toxine und gewann sie in größeren Mengen. In den fünfziger und sechziger Jahren betrieben mehrere imperialistische Staaten eine sehr aufwendige und intensive militärische Toxinforschung.

Die XXVI. UNO-Vollversammlung beschloß im Dezember 1971 die «Konvention über das Verbot der Entwicklung, Produktion und Lagerung bakteriologischer (biologischer) Waffen und Toxine und deren Vernichtung».

Die Konvention, die bisher noch nicht von allen Staaten unterzeichnet wurde, verbietet auch den Einsatz der Toxine, ihre Herstellung für militärische Zwecke und ihre Lagerung. Sie sah die Vernichtung vorhandener Bestände vor.

Als Toxine bezeichnet man Giftstoffe, die durch biologische Organismen, wie durch Mikroorganismen, Tiere und Pflanzen, erzeugt wurden und sich selbst nicht reproduzieren können.

Bis Mitte der sechziger Jahre zählte man die militärisch ausgewählten Toxine zu den biologischen Kampfmitteln. Im Prinzip verstand man darunter nur bakterielle Toxine. Heute ist es möglich, verschiedene Toxine synthetisch herzustellen. Im Labormaßstab kann man gegenwärtig Toxine mit 10 bis 12 Aminosäuren synthetisieren.

Toxine sind nicht lebende Substanzen und in diesem Sinne Chemikalien. Sie unterscheiden sich damit grundsätzlich von den biologischen Organismen, und man kann sie deswegen zu den chemischen Kampfstoffen zählen. Ihrer Besonderheit wegen bezeichnet man sie als «Toxinkampfstoffe». Ihr Einsatz im Gefecht würde nach den gleichen Prinzipien und mit den gleichen Methoden erfolgen wie für chemische Kampfstoffe.

Die Toxinkampfstoffe besitzen eine enorm höhere Toxizität als synthetische Giftstoffe. Das Botulinus- oder Tetanustoxin ist um ein mehrfaches giftiger als Soman oder die V-Kampfstoffe. Es sind besonders die bakteriellen Toxine, die eine große relative Letalität besitzen (vgl. Tab. 13.1). Von den in den folgenden Abschnitten behandelten Toxinen lassen sich einige verhältnismäßig einfach und in großen Mengen in konti-

nuierlichen Prozessen produzieren. Diese Toxine zählen zu den wirksamsten Mitteln der chemischen Kriegführung. Inhalt und Umfang der militärischen Toxinforschung sind nicht vollständig bekannt geworden. Diese Forschung unterlag in den imperialistischen Staaten der strengsten Geheimhaltung. In diesem Kapitel werden die bekanntesten behandelt.

Die bakteriellen, tierischen oder pflanzlichen Toxine sind proteinhaltige oder nichtproteinhaltige Substanzen. Die chemische Konstitution ist nicht von allen bekannt. Militärisch wird unterschieden in
- zeitweilig außer Gefecht setzende und
- tödlich wirkende

Toxinkampfstoffe.

Militärisch geeignet sind neben bakteriellen Toxinen Toxine von maritimen Organismen (z. B. Saxitoxin) und pflanzliche Toxine (z. B. Rizin). Hierbei handelt es sich um Toxine, die in erster Linie als Gefechtskampfstoffe Verwendung finden sollten. Sie lassen sich mit wenigen Ausnahmen auch als Sabotagegifte anwenden. Für diese Zwecke eignen sich auch Toxine der Schlangen- und Krötengifte, Pilztoxine und andere. Sofern sie militärisches Interesse haben, werden sie als Sabotagegifte behandelt.

Tabelle 13.1 Die relative Letalität[1]) ausgewählter synthetischer und natürlicher Gifte bezogen auf Sarin nach SIPRI: The Problem of Chemical and Biological Warfare, Vol. II, Stockholm 1973[2])

synthetische Gifte	relative Letalität Sarin = 1000	natürliche Gifte
	$10^{-4} \ldots 10^{-3}$	Botulinustoxin A, α-Fraktion
	$10^{-3} \ldots 10^{-2}$	Botulinustoxin A, kristallin Tetanustoxin, kristallin
	$10^{-2} \ldots 10^{-1}$	Botulinustoxin A, amorph
	$10^{-1} \ldots 1$	Palytoxin
	$1 \ldots 10$	Batrachotoxin
O-(N-trimethylammoniumpropyl)-methylfluorphosphonat-Jodid	$10 \ldots 10^{2}$	Rizin, kristallin C-Alkaloid E

[1]) Die Einschätzung der «relativen Letalität» erfolgte durch Relationen der in der Literatur angegebenen tierexperimentellen Letaldosen ausgewählter Applikationsarten. So wurde z. B. für das Batrachotoxin eine relative Letalität von 10 ermittelt, weil die LD_{50} für Sarin, Mäuse, sc, 0,2 mg/kg und für das Toxin 0,002 mg/kg beträgt. In der Tabelle sind die Substanzen nach abnehmender Letalität geordnet.

[2]) Geändert und gekürzt.

Tabelle 13.1 (Fortsetzung)

synthetische Gifte	relative Letalität Sarin = 1000	natürliche Gifte
O-Äthyl-S-(N-tri-isopropylammonium-äthyl)-methylthiolphosphonat-Jodid O-Äthyl-S-(N-trimethylammoniumäthyl)-methylthiolphosphonat-Jodid Dioxin		Saxitoxin Tetrodotoxin indisches Kobratoxin BMSV-Toxin[1])
0,0-Dimethyl-S-(2, S'-äthyl-S'-äthylthio-äthylsulfonium)-äthylthiolphosphat-Bromid 0-Äthyl-Se-(2-dimethylaminoäthyl)-äthylselenolphosphonat	$10^2 \ldots 10^3$	Rizin, amorph Kokoigift Vipergift Skorpiongift α-Amanitin (+)-Tubokurarin
VX 0, 0-Diäthyl-S-(2-trimethylammonium--äthyl)-thiolphosphat-Jodid 1-(3-Trimethylphenoxy)-3-(3'-trimethyl-ammoniumphenoxy-5'-N, N-dimethyl-karbamoyl)-propan-Dijodid 2-Methyl-5-trimethylammoniumphenyl-N-methylkarbamat-Chlorid		
Soman		
Sarin	1000	
Tabun 0-Äthyl-0-(4-nitrophenyläthyl-phosphonat	$10^3 \ldots 10^4$	Akonitin Physostigmin Strychnin
0-Äthyl-S-(äthylthioäthyl)-methylthiol-phosphonat Fluoressigsäure-methylester		Gift der schwarzen Witwenspinne Quabain
Zyanwasserstoff, Kadmiumoxid, Yperit Parathion, Lewisit, Phosgen, Arsen-wasserstoff	$10^4 \ldots 10^5$	Nikotin Gift der Klapperschlange
Chlorzyan, Chlor, Arsen(III)-oxid	$10^5 \ldots 10^6$	Bienengift

[1]) BMSV-Toxin ist der aktive Bestandteil des Giftes der schwarzen Witwenspinne. Die weiteren angeführten Gifte sind, sofern sie nicht in diesem Kapitel besprochen werden, im Kapitel über Sabotagegifte enthalten.

13.1. Bakterielle Toxine

Die bakteriellen Toxine stehen in ihrer Giftigkeit an der Spitze der natürlichen Giftstoffe. Chemisch sind das keine einheitlich aufgebauten Produkte. Die bakteriellen Toxine sind Proteine. Im menschlichen und tierischen Organismus reagieren sie schneller als ihre mikrobiologischen Pathogene. Im Gegensatz zu den Mikroorganismen haben sie keine Inkubationszeit. Die Vergiftung tritt nach einer von der aufgenommenen Dosis abhängigen Latenzzeit auf. Die durch die Vergiftungen hervorgerufenen Krankheiten sind nicht übertragbar. Toxine lösen also keine Infektionskrankheiten aus.

Bakterielle Toxine werden unterschieden in

- Endotoxine und
- Exotoxine.

Endotoxine haben militärisch keine Bedeutung. Es sind Antigenkomplexe von Proteinen, Lipoiden und Lipopolysacchariden. Sie sind wenig giftig, wirken aber sofort. Freigesetzt werden sie nach dem Absterben und der Zerstörung der Bakterien. Der Erreger des Typhus, der Enteritis-Salmonellose, ist ein Endotoxin.

Exotoxine (auch Ektotoxine) sind einfache Antigenproteine. Gebildet werden sie im Zellinnern, die meisten zunächst als inaktive Stoffwechselprodukte, die durch fermentative Prozesse proteolytisch zu aktiven Toxinen umgesetzt werden. Es sind aus Aminosäuren aufgebaute globuläre (kugelförmige) Proteine. Die Aminosäurezusammensetzung der Toxine und Toxinarten ist unterschiedlich (vgl. Tab. 13.2). Ihre Molekülmassen sind groß. Verglichen mit den Endotoxinen, sind sie chemisch instabiler. Sie lassen sich relativ leicht entgiften.

Exotoxine sind außerordentlich giftig. Jedes Toxin hat seine spezifische pharmakologisch-toxische Wirkung. Im Prinzip sind es Neurotoxine, die auf das zentrale und periphere Nervensystem wirken.

Von militärischem Interesse sind besonders das Botulinustoxin und das Tetanustoxin, die beide tödlich wirken, und das Staphylokokken-Enterotoxin, das kaum tödlich wirkt, aber eine außergewöhnlich niedrige handlungsunfähigmachende Dosis aufweist.

13.1.1. Botulinustoxin

Gegenwärtig sind sechs Arten vom *Clostridium botulinum* bekannt, die jeweils ein artspezifisches Toxin bilden. Sie wurden alle isoliert, identifiziert und den einzelnen Gruppen zugeordnet als Botulinustoxin A, B, C, D, E und F. Diese Toxine sind chemisch und in ihrer Wirkung unterschiedlich. Bisher konnte das Botulinustoxin A kristallin erhalten werden. Für Menschen sind die Arten A, B und E gefährlich, für Tiere C und D. Über die Art F liegen keine Angaben vor. Aus dem Botulinustoxin A konnte eine Fraktion «x» isoliert werden, die bedeutend giftiger ist als das kristalline. Die Botulinustoxine wurden in den USA, Großbritannien und Kanada untersucht und als Kampfstoffe in großen Mengen gelagert (sogenannte X-Kampfstoffe).

Die natürliche Bildung der Botulinustoxine

Die Toxine bilden sich aus den stäbchenförmigen Bakterien, die besonders gut in einem eiweißhaltigen Milieu gedeihen. Sie sind die Ursache von Lebensmittelvergiftungen (Botulinus) bei verdorbenen Konserven (Erbsen, Bohnen, Fleisch, Fisch), bei schlecht geräucherten oder nicht ausreichend gesalzenen Fleischwaren. Die Bakterien befinden sich im Erdboden und können von dort in das Wasser und in Nahrungsmittel gelangen. Sie leben unter Luftabschluß und geben widerstandsfähige Sporen ab. In kochendem Wasser sind die Sporen 5 bis 6 h lebensfähig.

Die kulturelle Bildung der Botulinustoxine

Die Botulinusbakterien lassen sich relativ einfach unter Luftabschluß in Eiweißkulturen züchten. Das Toxin bildet sich während der Vermehrung in einem neutralen Medium. Auf diesem Wege können die Botulinustoxine in großen Mengen erzeugt werden. Die Toxinproteine werden aus dem Medium extraktiv entfernt, angereichert und gereinigt. Die Auskristallisation der Toxine ist schwierig und aufwendig. Das schließt allerdings eine mögliche militärische Anwendung des kristallinen Toxins nicht aus. Die hochkonzentrierten Substratlösungen, bzw. diese lyophilisiert als Pulver, sollen für die militärische Anwendung geeigneter sein.

Physikalische und chemische Eigenschaften

Das Botulinustoxin A (BTA) baut sich aus einer einfachen Polypeptidkette auf, wie überhaupt die Botulinustoxine Proteine aus Polymeren der Aminosäuren sind. Das BTA setzt sich ausschließlich aus (−)-Aminosäuren zusammen und hat die Summenformel

$$C_{40298}H_{62679}N_{10472}O_{12472}P_{15-17}S_{123}.$$

Die Aminosäurezusammensetzung wird angegeben für

BTA	Ala_{394}	Arg_{239}	Asp_{1370}	Cys_{20}	Cys_{40}	
	Glu_{953}	Gly_{166}	His_{60}	Ile_{708}	Leu_{477}	
	Met_{64}	Phe_{64}	Pro_{203}	Ser_{374}	Thr_{642}	
	Trp_{82}	Tyr_{672}	Val_{406}			
BTB:	Ala_4	Arg_2	Asp_{16}	Cys_1	Glu_7	Gly_5
	His_1	Ile_7	Leu_7	Lys_6	Met_2	Phe_4
	Pro_3	Ser_7	Thr_5	Tyr_4	Val_4	

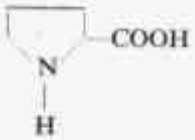
Das kristalline BTA bildet farblose, nadelförmige Kristalle. Das amorphe Pulver soll eine weiße oder gelblich-braune Substanz sein. Als mittlere Molekülmasse wird etwa 900000 angegeben. Das pulverförmige BTA soll sehr lagerbeständig sein.

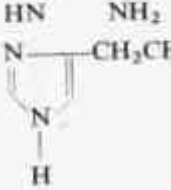
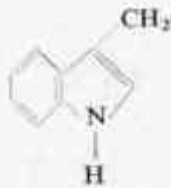
Das Botulinustoxin B ist bisher nur als amorphes Pulver bekannt. Die angegebenen Molekülmassen sind etwa 10000 bzw. 60000 bis 500000 und mehr.

BTA ist hygroskopisch und leicht löslich in Wasser. In wäßrigen Lösungen verliert das Toxin durch Hydrolyse seine Toxizität. In kaltem, stehendem Wasser ist das Toxin bis zu einer Woche beständig. Bei 80 °C wird das Toxin nach einer Stunde völlig zerstört. Wird das Wasser gekocht, so sollen 10 bis 15 min ausreichend sein.

Bei einem pH-Wert von 6,5 bilden sich bei der Hydrolyse Produkte mit Molekülmassen

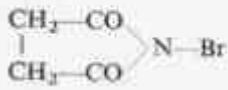
Tabelle 13.2 Aminosäurezusammensetzung ausgewählter Toxine (nach LAMANNA und CARR)

Bezeichnung	Abkürzung	Formel	Gehalt in % im			
			Botulinustoxin		Tetanustoxin	Staphylokokken-Enterotoxin
			Typ A	Typ B		
alipathische neutrale Aminosäuren						
Glyzin	Gly	H_2NCH_2COOH	1,05	5,50	3,34	1,90
Alanin	Ala	$CH_3CH(NH_2)COOH$	3,12	4,57	–	1,37
Valin	Val	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	4,45	4,39	5,39	5,49
Leuzin	Leu	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	8,91	7,06	8,23	6,37
Isoleuzin	Ile	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	10,33	7,38	9,36	–
alipathische Hydroxyaminosäuren						
Serin	Ser	$HOCH_2CH(NH_2)COOH$	3,60	7,07	–	4,23
Threonin	Thr	$CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$	7,19	4,92	5,13	4,69
S-haltige Aminosäuren						
Zystein	Cys	$HSCH_2CH(NH_2)COOH$	0,23	1,02	–	–
Halbzystein	Cys–	$—SCH_2CH(NH_2)COOH$	0,45	–	–	0,58
Methionin	Met	$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	0,93	1,88	1,78	–
Iminosäuren						
Prolin	Pro		2,19	2,39	–	2,10

basische Aminosäuren						
Lysin	Lys	$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$	6,78	6,38	10,0	15,25
Arginin	Arg	$HNCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	4,14	2,10	3,36	2,68
Histidin	His		0,91	0,61	1,15	2,45
saure Aminosäuren						
Asparaginsäure	Asp	$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	17,34	16,0	15,3	17,93
Glutaminsäure	Glu	$HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	13,67	7,13	10,3	9,55
aromatische Aminosäuren						
Phenylalanin	Phe	$C_6H_5—CH_2CH(NH_2)COOH$	1,04	4,35	4,91	6,12
Tyrosin	Tyr	$HO—C_6H_5—CH_2CH(NH_2)COOH$	12,18	4,14	–	11,2
heterozyklische Aminosäuren						
Tryptophan	Trp		1,69	–	0,91	1,05
		Anzahl der Säuren	19	17	13	16
		% Aminosäuren	100,2	86,9	79,2	92,9
		Molekülmasse	894589	9531	67286	35380
		Anzahl der Mole	7754	85	399	278

zwischen 100000 und 400000, dabei wurden die in Tabelle 13.2 angegebenen 19 Aminosäuren gefunden. Im sauren Medium besitzt das Toxin eine gewisse Beständigkeit. Im alkalischen Bereich, etwa beim pH 9,2, verliert das Toxin etwas von seiner spezifischen Toxizität. Auch hier wurde die Abspaltung geringer Mengen der Toxizitätsträger beobachtet.

Das Botulinustoxin fluoresziert in ultraviolettem Licht. Diese Fluoreszenz ist von der Anwesenheit bestimmter Aminosäuren wie Tryptophan, Phenylalanin und Tyrosin abhängig. Reagenzien, die die Fluoreszenz löschen, beeinflussen auch negativ die Toxizität des Toxins. Bei gleichzeitiger Löschung der Fluoreszenz durch Behandlung mit Alkalien, N-Halogensukzinimiden und Eisensalzen wird das Toxin entgiftet. Man vermutet, daß zum Beispiel bei der Behandlung mit N-Bromsukzinimid dieses mit dem im Molekül enthaltenen Tryptophan reagiert. Man macht aus diesem Grund das Tryptophan für die Bildung des aktiven Botulinustoxins mit verantwortlich. Das N-Bromsukzinimid



(13.1)

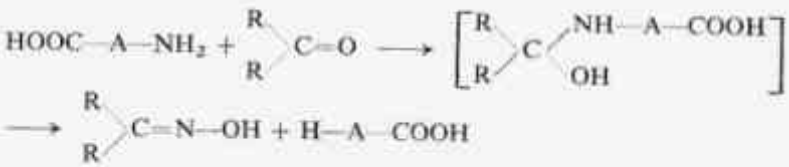
ist ein Halogenierungsmittel. Ähnliche Halogenierungsmittel wie Chloramine und auch Hypochlorite entgiften ebenso das Botulinustoxin.

In Wasser lassen sich die Botulinustoxine durch 0,1- bis 0,2%ige Hypochlorit- oder Chloraminlösungen entgiften. Diese Lösungen sollten mindestens einen Aktivchlorgehalt von 100 bis 350 mg · l^{-1} haben. Ist das Wasser verunreinigt, so ist der Aktivchlorgehalt zu erhöhen.

Schnell entgiftend wirken außerdem Harnstoff oder Guanidin. Ohne daß diese die Fluoreszenz löschen, kommt es zu dem entgiftenden Effekt, vermutlich durch eine Änderung der sterischen Beziehungen zwischen den für die Fluoreszenz verantwortlichen Tryptophangruppen und den üblichen Molekülanteilen.

Zur Inaktivierung des Toxins eignen sich weiterhin Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat. Entgiftend wirken auch Ketone und Aldehyde, vor allem Methanal und sonstige Eiweißdenaturierungsmittel.

Die Ketone reagieren mit den Aminogruppen der Peptide nach



(13.2)

bzw. auch mit den Sulfhydrylgruppen schwefelhaltiger Aminosäuren. Mit der Behandlung mit Ketonen und Aldehyden ist eine schnelle Toxizitätsabnahme des Toxins verbunden, die nach einer Minute bis zu 99% betragen kann.

Die Fähigkeit des Botulinustoxins, einschließlich auch des kristallinen BTA, die roten Blutkörperchen zu agglutinieren (Blutgerinnung), ist auf eine Wechselwirkung mit

einem Haemaglutinin zurückzuführen. Es ist ein Protein, das sich leicht mit chemisch und biologisch artverwandten Proteinen verbindet, wie hier mit dem Toxin, und ist die Ursache der Blutgerinnung.

Toxische Eigenschaften

Die Botulinustoxine sind die stärksten neurotoxischen Stoffe. Die Toxizität der einzelnen Botulinusarten ist unterschiedlich (vgl. Tab. 13.3).

In den Organismus dringen die Botulinustoxine durch Resorption durch die Schleimhäute des Atemtraktes und des Verdauungstraktes sowie über die Bindehäute ein. Die tödliche Dosis soll bei oraler Aufnahme am höchsten, bei Inhalation geringer und bei parenteraler Applikation am kleinsten sein. Im Magen-Darm-Kanal wird ein großer Teil des aufgenommenen Toxins enzymatisch abgebaut und dadurch inaktiviert.

Der Weg der Botulinustoxine im Organismus scheint für alle Arten gleich zu sein. Damit sie wirksam werden, müssen sie nach ihrer Resorption in den Kreislauf gelangen. Durch diesen erfolgt ihr Transport zu den artspezifischen Rezeptoren an den neuromuskulären Endplatten. Hier unterbinden sie die Azetylcholinbildung und lähmen dadurch die willkürliche Muskulatur. Die auftretende Muskelschwäche wird bei allen willkürlichen Muskeln beobachtet, die vom peripheren cholinergischen Nervensystem versorgt werden. Dabei handelt es sich nicht um eine Störung der Aktivität der azetylcholinspaltenden oder -aufbauenden Enzyme. Als spezifisches Zellgift zerstört das Botulinustoxin hauptsächlich die Zellkerne, Nervenzellen und Protoplasmazellen.

Die Giftwirkung wird dem gesamten Toxinmolekül zugeschrieben. Es wird nur langsam proteolytisch im Magen und im Darm zerstört und gelangt trotz seiner relativ großen Molekülgröße vom Darm in den Kreislauf. Die Nieren scheiden das Toxin nicht aus.

Die toxische Potenz einiger Botulinustoxine kann gesteigert werden, z. B. um den Faktor $2 \cdot 10^4$ beim BTD durch Verdünnung in einer Gelatinelösung. Beim BTE läßt sich die Potenz um das 40- bis 400fache steigern, wenn es aus Bakterien gewonnen wird, die in einem Medium von Trypsin, dem Enzym der Bauchspeicheldrüse, bei einem pH 6 bis 7 gezüchtet wurden.

Die Vergiftung durch Botulinustoxin tritt nach einer Latenzzeit von 3 bis 48 Stunden

Tabelle 13.3
Die spezifische Toxizität der Botulinustoxine in mittleren letalen Dosen (Mäuse, i. p.) bezogen auf 1 mg Aminostickstoff für stark gereinigte homogene Präparate (nach Literaturangaben, zitiert bei Lamanna und Carr)

Botulinustoxin	$10^6 \cdot LD_{50}$/mg N
A	220 (260)
B	200 (195, 262)
C	20 ... 60
D	500
E	7,5 (825)
F	

und später auf. Je größer die aufgenommene Dosis ist, um so kürzer ist die Latenzzeit. Die komplex auftretenden Anfangssymptome äußern sich in extremen Schwächegefühlen, allgemeiner Niedergeschlagenheit, Übelkeit, Kopfschmerzen, nicht reagierenden und erweiterten Pupillen, undeutlichem Sehen (Doppelsehen, nebelig vor den Augen), einer stark belegten Zunge. Im weiteren Verlauf der Vergiftung stellen die Speichel- und Schweißdrüsen ihre Funktion ein; starke Schmerzen in den Därmen, die Haut ist trocken. Es kommt zur Lähmung der Schluckmuskulatur und anderer Muskulaturen.

Bei nicht tödlich verlaufenden Vergiftungen beträgt die Dauer der Handlungsunfähigkeit 2 bis 6 Monate. Der Vergiftete gesundet nur langsam und fühlt sich lange Zeit äußerst schwach.

Bei tödlich verlaufenden Vergiftungen tritt der Tod bis zum 10. Tag durch Lähmung des Atem- und Herzzentrums ein. Die Mortalität liegt zwischen 15% und 30%. Bei einer nicht rechtzeitigen Behandlung mit einem Botulinus-Antidot (Toxoid = ein entgiftetes Toxin) kann die Mortalität bis zu 90% betragen. Die Toxoid-Wirksamkeit besteht nur unmittelbar nach der Vergiftung. Sie ist prophylaktisch nur kurz vor einer eventuellen Vergiftung möglich. Für alle bekannten Botulinustoxine sind die Toxoide bekannt. Ihre Wirkung ist spezifisch.

Die Toxizitätsangaben für die Botulinustoxine sind in der speziellen Literatur teilweise sehr widerspruchsvoll. Das Toxin vom Typ A besitzt die höchste letale Toxizität von allen bekannten natürlichen oder synthetischen Giftstoffen. Die orale tödliche Dosis für Menschen wird als LD_{50} mit ungefähr 0,0004 mg/Mensch angegeben (SIPRI, 1974), nach anderen Angaben mit 0,07 mg/Mensch (SIPRI, 1973). Nach den Schätzungen der WHO ist die tödliche orale Dosis 1000mal größer als die parenterale Dosis. Für die tödliche parenterale Dosis gibt die SIPRI (1973) eine LD_{50} von 0,00007 mg/Mensch an. Als Aerosol inhaliert sollen nach SIPRI-Angaben etwa 0,0003 mg/Mensch tödlich wirken, das entspricht einer Inhalationsdosis von 0,02 bis 0,05 $mg \cdot min \cdot m^{-3}$ (MARKULLA, 1967, zit. von WHO, 1970). Die SIPRI (1973) gibt eine LCt_{50} von 0,1 $mg \cdot min \cdot m^{-3}$ an. Bei dieser Konzentration soll die Wirkung nach 12 bis 24 h eintreten.

Die α-Fraktion des kristallinen BTA ist giftiger als das kristalline Toxin selbst. Angaben darüber liegen nicht vor. Das amorphe Toxin ist dagegen weniger giftig.

Die letale Dosis des militärisch verwendeten Botulinustoxins setzt sich zwangsläufig aus der Summe subletaler Dosen der einzelnen Toxintypen zusammen, so daß kaum konkrete Angaben gemacht werden können. Die an Mäusen ermittelte Letalaktivität für das kristalline Botulinustoxin beträgt etwa $3{,}2 \cdot 10^{10}$ ME[1])/g Toxin. Allgemein wird die tödliche Dosis für Mäuse mit 0,001 bis 0,00003 $mg/kg \cdot 10^3$ (SIPRI, 1974) angegeben.

[1]) ME = Mäuseeinheit; 1 ME ist die Giftmenge, die innerhalb 15 min bei intraperitonealer Injektion 20 g schwere Mäuse tötet.

13.1.2. Tetanustoxin

Das Tetanustoxin, ein hochmolekulares einfaches Protein, wird vom *Clostridium tetani* erzeugt. In entsprechenden flüssigen Kulturen scheiden die Bakterien das Toxin aus. Aus dem angereicherten Homogenat wird durch Extraktion, Isolation und Auskristallisation das reine Toxin gewonnen. Das Bakterium ist weit verbreitet. Es kommt z. B. im Darminhalt, in der Erde und im Sand vor.

Es ist nur ein Tetanustoxin bekannt. Es besteht aus 13, nach anderen Angaben aus 17 verschiedenen Aminosäuren, die etwa 80% der Molekülmasse ausmachen. Die Konstitution wird angegeben mit:

Arg_{13} Asp_{76} Glu_{47} Gly_{30} His_5 Ile_{48} Len_{43} Lys_{46} Met_8 Phe_{20} Thr_{29} Trp_3 Val_{31}.

Das kristalline Material ist relativ unstabil und ballt sich spontan zu einem ungiftigen Dimerisationsprodukt zusammen, das als Toxoid in Betracht gezogen wird. Bei 0 °C tritt in 10 Tagen ein Toxizitätsabfall um 75% ein. Das Tetanustoxin ist sehr wärmeempfindlich. Durch Alkalisalze höherer Fettsäuren, z. B. Natriummoleat, Aldehyde, Alkalien und andere Verbindungen, wird das Toxin entgiftet.
Die Toxizität des kristallinen Tetanustoxins entspricht etwa der des kristallinen Botulinustoxins. Das Toxin bewirkt wie das Botulinustoxin Lähmungen. Seine Wirkung beruht auf der Inaktivierung spezifischer Rezeptoren im Rückenmark, ohne daß der Empfang der Erregerimpulse unterbrochen wird. Die Impulse gelangen zu solchen Muskeln, die entgegengesetzt wirken, so daß die Muskulatur gegeneinander wirken.
Die Wirkung des Tetanustoxins wird mit der des Strychnins verglichen. Dabei gelangt es offenbar nicht wie das Strychnin über den Blutkreislauf zu den Erfolgsorganen, sondern beeinflußt über das Nervensystem die Synapsen. Nach sehr unterschiedlichen Vorsymptomen treten Krämpfe der gesamten Skelettmuskulatur auf. Der Tod tritt durch Verkrampfung der Atemmuskulatur ein.
Die Letalaktivität des kristallinen Tetanustoxins liegt in der Größenordnung von 10^{10} ME/g Toxin. Die spezifische Toxizität bei Mäusen, i.p., bezogen auf 1 mg Aminostickstoff, beträgt $0{,}75 \cdot 10^8$ LD_{50}/mg N bzw. $1{,}0 \cdot 10^8$ LD/mg N. Pferde sind gegenüber dem Toxin wesentlich empfindlicher als Mäuse und andere Kleintiere.
Die für Menschen tödliche orale Dosis soll 0,2 bis 0,3 mg betragen.

13.1.3. Weitere tödlich wirkende bakterielle Toxine

In den letzten Jahrzehnten gelang es, von fast allen Infektionskrankheiten die Toxine ihrer Erreger zu isolieren, so das Diphtherietoxin, das Pesttoxin, das Anthraxtoxin und das Dysenterie-Neurotoxin. Über ihre mögliche militärische Verwendbarkeit liegen in der offenen Literatur keine Angaben vor.
Das Diphtherietoxin läßt sich nur aus den virulenten Arten des Diphtheriebazillus erzeugen.

Für das kristalline Toxin wird eine tödliche Dosis für Meerschweinchen von $6 \cdot 10^{-2}$ µg angegeben. Die Molekülmasse beträgt 72000.
Das durch den *Bazillus Shigella dysenteriae* erzeugte Dysenterietoxin, ein einfaches Proteinexotoxin, ist in seiner Toxizität nahezu vergleichbar mit dem Botulinus- oder Tetanustoxin. Die für Kaninchen tödliche Dosis beträgt $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ µg. Es wirkt auf das Zentralnervensystem. Vergiftungen führen zu Lähmungserscheinungen.

13.1.4. Staphylokokken-Enterotoxin

Das Staphylokokken-Enterotoxin gehört zu den bakteriellen Toxinen, die in Dosen im Mikrogrammbereich zur Handlungsunfähigkeit führen. Sie verursachen beim Menschen unter anderem Fieber, Durchfall und Erbrechen. Die Vergiftungen treten meist sehr heftig auf und dauern längere Zeit. Ihre tödlichen Dosen liegen weit höher als die außergefechtsetzende, so daß bei einer militärischen Anwendung mit einer relativ geringen Zahl von Todesfällen zu rechnen ist.
In der Bewaffnung der USA-Streitkräfte befindet sich das Staphylokokken-Enterotoxin (Symbol «PG»), das nach allgemeinen Auffassungen für den militärischen Einsatz am geeignetsten sein soll. Es ist schnell und billig in großen Mengen gewinnbar.
Dieses Enterotoxin ist ein einfaches Protein des *Staphylococcus pyogenes*. Von ihm sind bisher vier verschiedene Antigentypen (A, B, C und D) beschrieben. Die Staphylokokkenkulturen enthalten eine gewisse Zahl biologisch aktiver Verbindungen, so daß anzunehmen ist, daß man noch weitere Typen finden wird. Die intensivsten Untersuchungen erfuhr der Typ B. Kristallisiert wurde er noch nicht erhalten.
Der gereinigte B-Typ (SEB) besteht zu 92,9% aus 16 verschiedenen Aminosäuren (vgl. Tab. 13.2). Er hat die vorläufige Konstitution:

$$\begin{array}{llllllllll} Ala_7 & Arg_6 & Asp_{55} & Cys_{-2} & Glu_{26} & Gly_{12} & His_{60} & Leu_{20} & Lys_{42} & Phe_{15} \\ Pro_8 & Ser_{17} & Thr_{16} & Trp_2 & Tyr_{24} & Val_{20} & & & & \end{array}$$

Die berechnete Molekülmasse beträgt etwa 35300. Über die Konstitution des Toxins gibt es verschiedene Angaben.
Das gereinigte, lyophilierte Toxin ist ein weißes, flaumiges Material. Das Toxin ist hygroskopisch und löst sich in Wasser. Es ist bedeutend wärmebeständiger als das Botulinus- oder Tetanustoxin. Deshalb lassen sich die mit dem Toxin vergifteten Speisen durch Kochen nicht genießbar machen. Nach 30 min sind die Staphylokokken-Enterotoxine in kochendem Wasser noch nicht zersetzt. Das SEB soll in Speisen überhaupt sehr stabil sein.
Durch Formaldehyd werden die Staphylokokken-Enterotoxine unter Toxoidbildung entgiftet. Sie lassen sich nur schwer mit aktivchlorhaltigen Verbindungen entgiften. Das SEB wirkt nach Einatmung, oral und parenteral. Über die Einatmungsgiftwirkung von SEB-Aerosolen bei Menschen liegen in der offenen Literatur keine Angaben vor. Die bisher meisten Veröffentlichungen über die Staphylokokken-Enterotoxine beschäftigen sich mit Lebensmittelvergiftungen.

Nach der Aufnahme mit SEB vergifteter Nahrungsmittel treten die ersten Symptome nach 0,5 bis 6 h auf, im allgemeinen nach 3 h plötzlich und zugleich heftig. Bei der Inhalation des Toxins verkürzt sich die Latenzzeit auf wenige Minuten.
Zu Beginn der Vergiftung kommt es zu einem vermehrten Speichelfluß, zu Übelkeit und Erbrechen. Danach folgen heftige Leibschmerzen, ein wäßriger Durchfall und eine hochgradige Schwäche. Die Vergiftungserscheinungen klingen nach 24 h ab. In dieser Zeit ist der Geschädigte absolut handlungsunfähig.
Nach LAMANNA und CARR beträgt die intravenöse Schwelldosis bei Affen 0,0001 mg/kg Körpergewicht. Bei dieser Minimaldosis kommt es zu Erbrechen und Durchfall. Die äquivalente orale Schwelldosis soll 0,0009 mg/kg Körpergewicht betragen. Da die zum Erbrechen führenden intravenösen Dosen kleiner sind als die oralen, nehmen LAMANNA und CARR an, daß das SEB außerhalb des Darmbereichs wirksam wird und es sich nicht um ein direkt wirkendes Enterotoxin handelt. Die intravenöse LD_{50} für Affen soll 0,025 mg/kg Körpergewicht betragen. Sie ist damit 250mal größer als die Schwelldosis.
Bei Staphylokokken-Lebensmittelvergiftungen beträgt die Mortalität etwa 0 bis 5%. Hierbei handelt es sich um extreme Vergiftungsfälle und betrifft besonders entkräftete Menschen und Kleinkinder.
Nach Literaturangaben wird die Schwelldosis für Menschen auf 0,02 bis 0,05 mg geschätzt. Die SIPRI (1973) nimmt für die SEB-Aerosole eine ICt_{50} von 0,1 bis 1 mg · min · m^{-3} an. Die tödliche Inhalationsdosis ist einige hundertmal größer als die Schwelldosis. Tödliche Vergiftungen traten bei Rhesusaffen nach Einatmung von SEB-Aerosolen durch Lungenödem ein.
Dosen von 0,05 mg/kg, interperitoneal Mäusen verabreicht, sind nicht tödlich. 16% der Tiere wurden erst durch Dosen von 3 mg/kg Körpergewicht getötet.

13.2. Tierische Toxinkampfstoffe

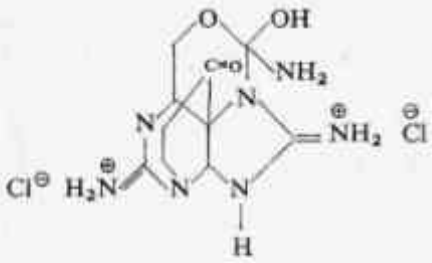
Eine Reihe von Tierarten, wie Schlangen, Kröten und auch Meerestiere, erzeugen sehr starke Giftstoffe. Es handelt sich dabei um Polypeptide, Proteine und um nichtproteine Substanzen. Zum Teil kennt man ihre Zusammensetzung und Konstitution. Seit ihrer Isolierung wurde die militärische Anwendung seitens westlicher Militärs als mögliche Diversions- und Sabotagegifte erwogen. Nachdem Möglichkeiten der Synthese nichtproteiner Toxine vorhanden sind, muß man einige von ihnen zu den potentiellen Kampfstoffen zählen. Das trifft weniger auf die Schlangen- und Krötengifte, sondern vielmehr auf die einiger Meerestiere zu, wie auf das sogenannte Shellfischtoxin (Saxitoxin) und das Tetrodotoxin. Beide Toxine eignen sich als Gefechtskampfstoffe. Sie sind synthetisch darstellbar. Bisher nicht genannte, synthetisch leichter darstellbare analoge Verbindungen sollen eine ähnliche Toxizität besitzen.
Über Schlangen- und Krötengifte und weitere Giftstoffe von Meerestieren siehe Kapitel über Sabotagegifte.

13.2.1. Saxitoxin

Weitere Bezeichnungen: Shellfischtoxin, Mytilotoxin, (USA) TZ

Neben dem Botulinustoxin zählt man das Saxitoxin zu den wirksamsten chemischen Kampfstoffen. Es ist eines der stärksten natürlichen paralysierenden Giftstoffe und wurde aus einigen Arten von Meeresweichtieren, unter anderem aus der Buttermuschel, der Miesmuschel und der Venusmuschel, isoliert. Zur Isolierung von einem Tropfen des Toxins waren 8 t Muscheln erforderlich. Nachdem erkannt wurde, daß das Toxin eigentlich durch einige Planktonarten erzeugt wird, wodurch Tiere, die diese fressen, zum Toxinträger werden, erzeugt man es aus Kulturen von Meeresplankton.

Das Saxitoxin hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N_7O_3 \cdot 2HCl$. Seine Struktur ist aufgeklärt.

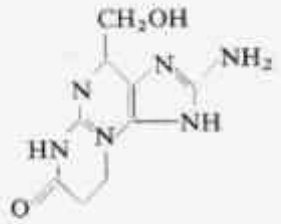


(13.3)

Das Toxin reagiert basisch und bildet mit Mineralsäuren Salze. Es ist sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser. Das weiße Dihydrochlorid ist gleichfalls in Wasser, wäßrigem Azeton, Äthanol und Methanol löslich. Es löst sich nicht in flüssigen Kohlenwasserstoffen. Das Toxin ist wärmebeständig.

Durch Hydrolyse und Oxydation wird das Saxitoxin unter Bildung von Guanidin, Guanidinpropionsäure, Harnstoff, Ammoniak und Kohlendioxid umgesetzt. Es verliert dabei seine Giftigkeit.

Bei der Behandlung mit Wasserstoffperoxid in einer Natriumhydroxidlösung entsteht bei 25 °C ein kristallines Salz, dem man die Struktur des Pyrimidopurins zuordnet.



(13.4)

Das Saxitoxin ist ein Cholinesterasehemmer. Obwohl die Giftwirkung kurareähnlich ist, heben Kuraregegenmittel die Wirkung nicht auf.

Je nach der aufgenommenen Dosis treten die Vergiftungserscheinungen nach 10 min bis 4 h auf. Sie äußern sich in Sensibilitätsstörungen der Lippen, der Zunge und der Fingerspitzen. Es tritt Muskelzittern auf. Später kommt es zu schweren Lähmungen der Muskulatur, die durch Kraftlosigkeit der Muskulatur des Nackens, der Arme,

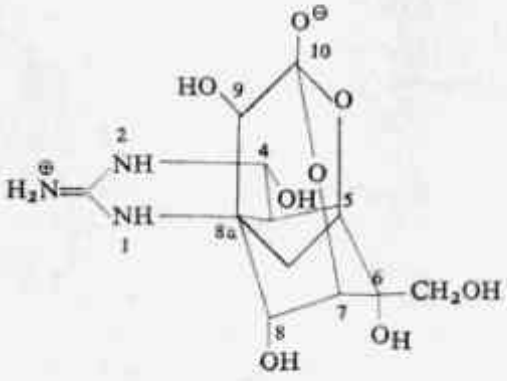
der Beine und durch Atemnot eingeleitet wird. Der Tod tritt durch Lähmung der Atemmuskulatur ein.
Ein mit dem Saxitoxin vergifteter Mensch, der die ersten 12 h überlebt, kann genesen.
Die tödliche Aktivität des weißen amorphen Saxitoxinpulvers beträgt etwa 5,5 $\cdot 10^6$ ME/g Toxin. Die für Mäuse tödliche Dosis liegt bei 0,0002 mg.
Nach Schätzungen der SIPRI soll die tödliche Dosis für Menschen etwa 0,2 bis 0,5 mg, oral und parenteral 0,05 mg betragen. Die LCt_{50} bei Einatmung beträgt etwa 5 mg $\cdot$ min $\cdot$ m^{-3}.

13.2.2. Tetrodotoxin

Weitere Bezeichnung: Tarichatoxin

Das Tetrodotoxin ist eine nichtproteine Substanz. Sie kommt vor allem in den Ovarien der Bowlfische (Kugelfische) und deren Leber und Darm vor. Das Tetrodotoxin ist identisch mit dem aus den Eiern des California-Salamanders gewonnenen Tarichatoxins. In Japan vergiften sich jährlich mehrere Hundert Menschen durch die unsachgemäße Zubereitung der Bowlfische, die dort als Delikatesse genossen werden (Fugu-Vergiftung). Etwa 50 bis 60% der in Japan registrierten Vergiftungen verlaufen tödlich.
Die Gewinnung des Tetrodotoxins erfolgt durch Extraktion der Ovarien mit heißem Wasser. Nach der Abtrennung der koagulierten Eiweißstoffe, nach einer chromatographischen Reinigung mit Aktivkohle und Konzentration des Toxins wird es aus dem Konzentrat isoliert. Aus einer Tonne Rogen können etwa 10 g des reinen kristallinen Toxins gewonnen werden. Die Kristallisation des Toxins gelang erstmalig 1950.
Über die synthetische Herstellung des Toxins liegen keine Angaben vor, jedoch wird sie für möglich gehalten.

Das Tetrodotoxin bildet farblose, prismatische Kristalle, die sich oberhalb 225 °C unter Dunkelfärbung zersetzen, ohne zu schmelzen. Seine Zusammensetzung ist $C_{11}H_{17}N_3O_8$ (Molekülmasse 319).
Nach SCHEUER hat es die Struktur



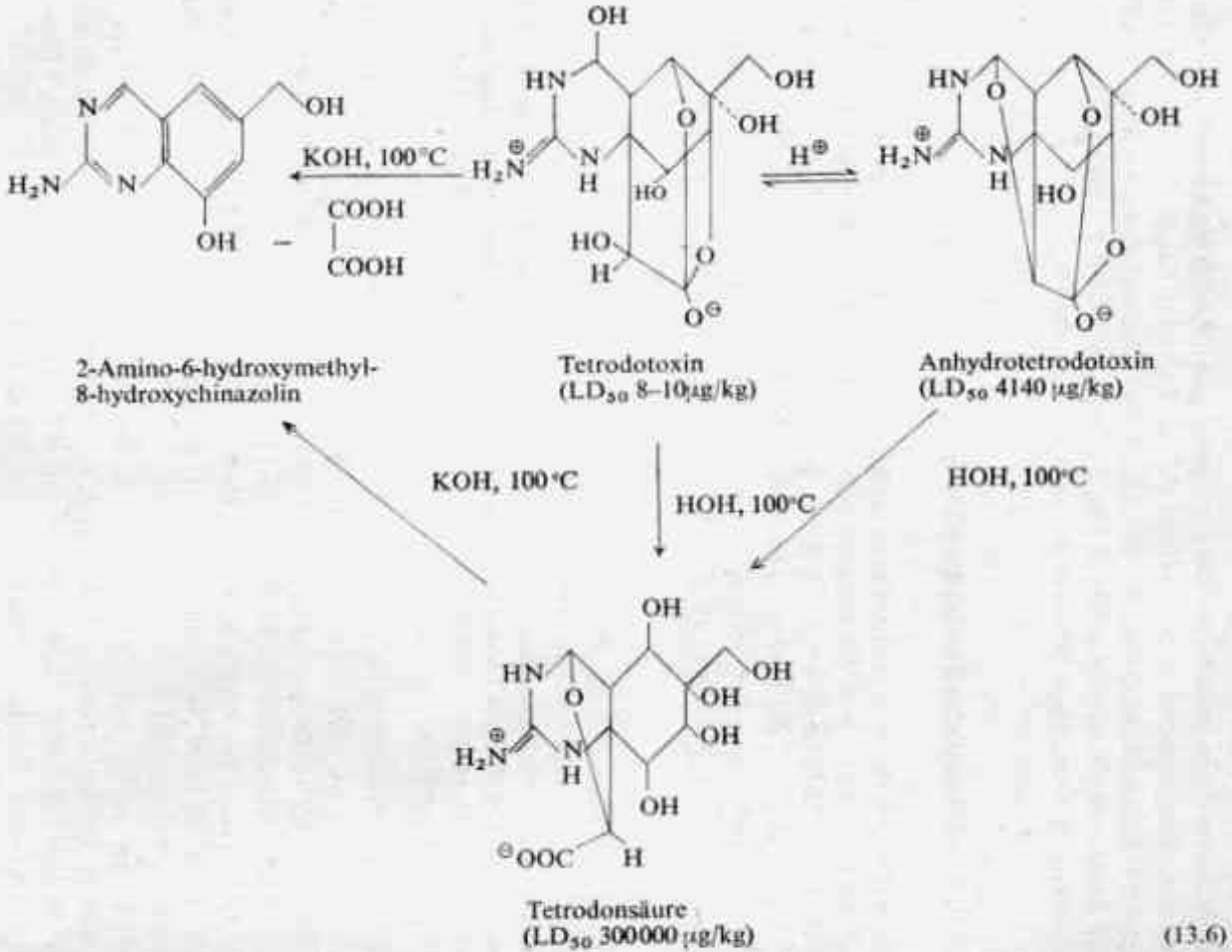
(13.5)

TSUDA und andere Autoren geben ähnliche Strukturen an.

In Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Es löst sich jedoch in Methanol und in schwach sauren wäßrigen Medien. Gekühlte wäßrige Lösungen mit einem pH von 4 bis 5 sind längere Zeit haltbar.
In sauren Lösungen besteht zwischen dem Tetrodotoxin und dem gebildeten Anhydrotetrodotoxin ein Gleichgewicht. Das Anhydrotoxin ist weniger giftig (s. 13.6).
In kochendem Wasser löst sich das kristalline Tetrodotoxin langsam auf. Nach der Abkühlung scheidet sich aus der Lösung die kristalline Tetrodonsäure, $C_{11}H_{17}N_3O_8 \cdot H_2O$, aus. Sie besitzt die Grundstruktur (III) des Tetrodotoxins und ist etwa 30000mal weniger giftig als das Toxin.
In einer Kaliumhydroxidlösung erhitzt, zerfällt die Tetrodonsäure zum 2-Amino-6-hydroxymethyl-8-hydroxychinazolin (IV) und Oxalsäure. Erwärmt man das Tetrodotoxin in 5%iger Kaliumhydroxidlösung auf 100 °C, so bilden sich die gleichen Reaktionsprodukte (s. Formel 13.6, S. 499).
Mit Oxydationsmitteln bilden sich ungiftige Verbindungen.
Das Tetrodotoxin wirkt auf die Zellenmembranen des Muskelgewebes. Wie Tabelle 13.1 zeigt, zählt es mit den zu stärksten natürlichen Giftstoffen. Die von NUKI und NAGUNO gemachten Toxizitätsstudien an Kaninchen zeigten folgende Wirkungen:

Dosis µg/kg	Applikationsart	Wirkung
2	i.v.	Abfall des Blutdrucks, Atemnot (Dauer 30 min)
3	i.v.	Atemstillstand, Tod
6	s.c.	beschleunigte Atmung, Strecklage (Dauer 2 h)
7	s.c.	Störung der Bewegungskoordination (Dauer 8 h)
10	s.c.	Atemstillstand innerhalb 2 h
20	p.o.	schwere motorische Störungen, Atemstillstand innerhalb 4 h

Nach Literaturangaben beträgt die intravenöse LD_{50} für Mäuse etwa 0,008 bis 0,010 mg/kg Körpergewicht, das entspricht einer letalen Aktivität von etwa $7 \cdot 10^6$ ME/g Toxin. Subkutane Vergiftungen mit Dosen von 0,005 mg/kg führen bei Hunden zum Erbrechen und zur Atemnot, durch Dosen von 0,006 mg/kg tritt der Tod innerhalb einer Stunde durch Atemstillstand ein.
Das Tetrodotoxin tötet alle Tiere, ausgenommen solche, die als Toxinträger bekannt sind.


KOH, 100 °C
COOH
COOH
H⊕
2-Amino-6-hydroxymethyl-
8-hydroxychinazolin
Tetrodotoxin
(LD50 8–10 µg/kg)
Anhydrotetrodotoxin
(LD50 4140 µg/kg)
KOH, 100 °C
HOH, 100 °C
HOH, 100 °C
Tetrodonsäure
(LD50 300000 µg/kg)

(13.6)

Nach TSUDA treten beim Menschen die ersten Symptome 0,5 bis 4 h nach dem Genuß von nicht richtig zubereitetem Bowlfisch auf. Sie äußern sich in Sensibilitationsstörungen der Lippen und der Zunge. Später kribbelt die Haut, und sie wird taub; die Skelett- und Atemmuskulatur wird gelähmt. Der Tod tritt nach 6 bis 8 h durch Lähmung des Atemzentrums ein. Nach Schätzungen sind für Menschen 0,3 bis 0,5 mg tödlich.

13.3. Pflanzliche Toxinkampfstoffe

Pflanzliche Alkaloide bezeichnet man als Toxine, wenn es sich um peptidhaltige Substanzen handelt, so z. B. die Pilzgifte und die Alkaloide verschiedener Früchte. Als potentieller Kampfstoff wird das Rizin, ein Bestandteil des Samens des gemeinen Ricinus, diskutiert, das bereits im zweiten Weltkrieg in den USA in großen Mengen aus Rizinusbohnen gewonnen und als Kampfstoff bereitgestellt wurde. Andere pflanzliche Toxine bzw. Alkaloide dürften nur als Sabotagegifte Bedeutung haben.

13.3.1. Rizin

Nach dem Abschluß gemeinsamer Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in den USA, Kanada und Großbritannien und dem Bau einer Anlage zur Gewinnung von Rizin gehörte dieses Toxin im zweiten Weltkrieg zu den strukturmäßigen Kampfstoffen der USA-Streitkräfte (Symbol «W»).

Rizin ist ein Eiweißstoff, ein Polypeptid, das sehr leicht vom Darm resorbiert wird. Das amorphe wie auch das kristalline Rizin ist eine geruch- und geschmacklose Substanz. Seine Molekülmasse beträgt etwa 80000. Es besteht zu 20% aus Glutaminsäure, enthält kein Histidin, Serin, Methionin und Hydroxyprolin.
Die Giftwirkung des Rizins beruht auf einer Agglutination der Blutkörperchen, teilweise auch auf ihrer Auflösung. Die Wirkung ähnelt der des Botulinustoxins. Rizin lähmt das Nervensystem.
Oral aufgenommen, treten nach einigen Stunden schwere blutige Durchfälle auf. Es kommt zu schweren Nierenentzündungen und Leberschädigungen. Die Vergiftungen sind äußerst gefährlich. Nach einer scheinbaren Verbesserung des Zustandes kann es später zu einem tödlichen Ausgang der Vergiftung kommen.
Die letale Dosis für Kaninchen beträgt 0,003 bis 0,005 mg/kg Körpergewicht. Als Inhalationsgift soll es etwa 7mal giftiger als Phosgen sein. Durch Aerolisierung kann die Wirksamkeit des Rizins 40mal größer sein als die des Phosgens.
Die tödliche Inhalationsdosis von Rizin-Aerosolen wird auf 30 $mg \cdot min \cdot m^{-3}$ bzw. 70 $mg \cdot min \cdot m^{-3}$ geschätzt. Es ist damit vergleichsweise genauso giftig wie Soman bzw. Sarin.

13.4. Anwendung der Toxinkampfstoffe

Die militärisch ausgewählten Toxine besitzen hinreichend, zum Teil ausgezeichnete Kampfstoffeigenschaften. Die bakteriellen Toxinkampfstoffe sind um einige Zehnerpotenzen wirksamer als die nervenschädigenden phosphororganischen Kampfstoffe. Ihre Anwendung ist sowohl im Gefecht als auch als Sabotagegifte möglich.
Als Sabotagegifte zur Vergiftung von Wasser, Nahrungs- und Genußmitteln in entsprechenden Versorgungseinrichtungen stellen die bakteriellen Toxine gegenwärtig die größte potentielle Gefahr dar.

Nach den Schätzungen der WHO reicht zur Vergiftung von Trinkwasser mit Botulinustoxin eine Konzentration von 1 mg · l^{-1} aus, um einen großen Teil der Verbraucher zu töten. So sollen zur Vergiftung von Wasser zur Versorgung von 50000 Menschen 140 g BTA ausreichend sein, um diese Menschen sehr gefährlich zu schädigen. Setzt nicht in diesem Fall innerhalb 24 h eine medizinische Behandlung ein, so werden 40000 Menschen getötet. Tritt die medizinische Betreuung ein, nachdem 10% bzw. 5% Vergiftungsfälle bekannt wurden, so rechnet man noch mit etwa 30000 bzw. 25000 Toten.

Bei der Anwendung der Toxinkampfstoffe im Gefecht kann die Atmosphäre über relativ große Flächen vergiftet werden. Für BTA beträgt die erforderliche Gefechtskonzentration nur $^1/_4$ der des Kampfstoffes VX bzw. $^1/_6$ des Sarins, um die gleiche Wirksamkeit zu erreichen. Man kann mit Ausbreitungstiefen bis zu 6 km rechnen, ehe die Toxinkonzentration unter die LCt_{50} abfällt.
Die bekannten Toxinkampfstoffe sind genügend detonationsbeständig und stabil, um längere Zeit in der Atmosphäre und auf Oberflächen wirksam zu bleiben. Das BTA soll in der Atmosphäre eine Wirkungsdauer von etwa 12 h haben.
Die Toxinkampfstoffe sind aerolisierbar. Sie können überwiegend in Kleinstbomben, die sowohl in Luftabwurfmitteln als auch in Gefechtsköpfen operativ-taktischer Raketen untergebracht sind, zum Einsatz gelangen.
Toxinkampfstoffkonzentrate lassen sich mit Flugzeugabsprühgeräten und ähnlichen Dispersionssystemen anwenden. In den sechziger Jahren erprobten die USA Infanteriegeschosse verschiedener Kaliber und andere Spezialmunition, deren Projektile mit Toxinkampfstoffen wie BTA und TZ präpariert waren. Die Anwendung derartiger Geschosse durch Scharfschützen zielt auf die Tötung von Kommandeuren bzw. durch Diversionsgruppen von ausgewählten Persönlichkeiten ab.
Das SEB ist gegenwärtig der wirksamste, zeitweilig außer Gefecht setzende Kampfstoff, weil ein schneller Wirkungseintritt erfolgt. Die Vergiftung hält auch nach dem Verlassen der vergifteten Atmosphäre an, bzw. sie entwickelt sich weiter. Der Kampfstoff PG ist beständiger als BTA. Er läßt sich gut aerolisieren. Es ist anzunehmen, daß in den letzten Jahren noch wirksamere Toxinkampfstoffe dieser Art gefunden und hergestellt wurden.
Das SEB und ähnlich wirkende Toxinkampfstoffe sollen nach amerikanischen Ansichten in der Vorbereitungsphase eigner Kampfhandlungen zur Anwendung kommen.

Der Einsatz dieser Toxinkampfstoffe gegen den Gegner soll mehrere Stunden oder bis zu einem Tag vor den eigenen Angriffshandlungen erfolgen, um dadurch einen möglichen militärischen Erfolg zu sichern.

13.5. Schutz gegen Toxinkampfstoffe und Entgiftung

Toxinkampfstoffe führen zu keinen neuen Problemen im Schutz vor ihrer Einwirkung. Ihre Anwendung erfordert das Anlegen der persönlichen Schutzausrüstung. Die Indikation dieser Kampfstoffe in der Atmosphäre bereitet auch heute noch Schwierigkeiten, zumal es keine handlichen Geräte gibt, die weder gefährliche noch ungefährliche Konzentrationen sofort anzeigen. Chemische Überfälle mit Toxinkampfstoffen lassen sich wegen ihrer großen Effektivität durch gleichzeitige Anwendung konventioneller Mittel gut verschleiern. Damit vergrößert sich die Gefahr des Nichterkennens des Einsatzes solcher Kampfstoffe und auch die Zahl der möglichen Verluste, die 100% betragen kann, wenn nicht jeder Überfall grundsätzlich als ein chemischer betrachtet wird.
Toxinkampfstoffe lassen sich durch Oxydations- und Chlorierungsmittel entgiften. Eiweißdenaturierungsmittel, wie Aldehyde und Ketone, eignen sich nur zur Entgiftung proteinhaltiger Toxinkampfstoffe.

Kontrollfragen

1. Definieren Sie den Begriff «Toxin»!
2. Wie unterscheidet man bakterielle Toxine?
3. Welche physikalischen Eigenschaften hat das BTA?
4. Nennen Sie Aminosäuren und ihre Zusammensetzungen, die im BTA enthalten sind!
5. Wie verhält sich BTA gegenüber Halogenierungsmitteln?
6. Worauf beruht die Toxizität der Botulinustoxine?
7. Welches Vergiftungsbild hat eine Vergiftung mit BTA?
8. Was ist ein Toxoid?
9. Definieren Sie die «Mäuseeinheit»!
10. Beschreiben Sie die Eigenschaften von SEB!
11. Schätzen Sie die militärische Bedeutung des Kampfstoffs PG ein!
12. Nennen Sie die Giftträger des Saxitoxins!
13. Welche Vergiftungserscheinungen treten bei Vergiftungen durch das Shellfischtoxin auf?
14. Welche Eigenschaften hat das Tetrodotoxin?
15. Beschreiben Sie das Rizin!

Literaturhinweise

Archangelskij, A. M., und A. M. Grigorev: Bakteriologišeskve orwzie i zaščita ot nego. Moskau 1971.

Brown, M. S., und H. S. Mosher: Tarichatoxin – Isolation and Purification; in: Science *140* (1963), S. 295–296.

Lamanna, C., und C. J. Carr: The Botutinal, tetanal and enterostaphylococcal toxins – A review; in: Clin. Pharmac. and Therap. *8* (1967) 2, S. 286–322 (360 Lt.-Angaben).

Montic, Th. C., S. Kadis und S. J. Aje: Microbial Toxins, Vol. I–VIII. New York–London 1970.

Rapoport, H., u.a.: The structure of a crystalline derivate of saxitoxin. The structure of saxitoxin; in: J. Am. Chem. Soc. *97* (1975) 21, S. 6008–6012.

Scheuer, P. J.: The chemistry of some toxins isolated from Marine Organisms; in: Fortschr. Chem. Org. Naturst. (Wien) *27* (1969), S. 322–339 (50 Lit.-Angaben).

Sipri: The Effects of Developments in the Biological and Chemical Sciences on CW Disarmament Negotiations, Stockholm 1974.

Tsuda, K.: Über Tetrodotoxin, Giftstoff der Bowlfische; in: Naturwissenschaften *53* (1966), S. 171–176, (25 Lit.-Angaben).

Sachwörterverzeichnis

ABC-Erprobungsstelle E 53 60
Aberdeen Proving Ground 49
Abrüstungsausschuß 65f.
AC 357
Adamsit 31, 43, 83, 87, 94, 100, 111, 127, 137f., 175, 186, 188, 190
Adrenalin 232
Aerosole 77, 95f.
Aerosoltypen 96
– Dispersionsaerosole 96
– Kondensationsaerosole 96
– Reaktionsaerosole 96
Agent Blue 56
Agent Orange 56
Agent White 56
Akrylnitril 155
Akrylsäurenitrile 139
Algogene 185
Alkalizyanide 355
Alkylaminoazylphosphate 462
Alkylaminofluorphosphate 462f.
Alkylaminozyanophosphate 463
Alkylazylphosphonate 382
Alkyldichlorarsine 172, 264, 305, 308, 310, 326
Alkylester der Alkylfluorphosphonsäure 392
Alkylfluorphosphonate 382f., 392, 397
Alkylphosphonsäuredialkylester 380
Alkylphosphonsäure-O-alkyl-S-(dialkylaminoäthyl)-thiolester 438
Alkylthiolphosphonate 383, 447
Amiton 432f., 446
Amphetamine 206, 233
Anthratoxin 491
Applikationsart 116
APS **205**
Armin 456
Arsen 108
Arsen(III)-chlorid 43
arsenorganische Verbindungen 48, 127, 137, 144, 195, 305
Arsenwasserstoff 81, 127, **366**
Arsinöl 43, 173, 264, 307, 316
Atemminutenvolumen 111
Äthyl-bis-(2-chloräthyl)-amin 304
Äthyldichlorarsin 180, 307, 316, 322
Äthylarsin 430
a-Äthyltryptamin 228
Aufklärer, chemischer 76
Aufklärung, chemische 84, 93, 114f.
Aufnahme der Kampf- und Giftstoffe 110
– Inhalation 110, 118
– intraokular 110
– perkutan 110
– peroral 110
Aufruhrkontrollmittel 138
augenreizende Kampfstoffe s. Kampfstoffe
AUGUST-Beziehung 79
Ausbreitungstiefe 85
Azetyl-LSD 218
Azetyl-(+)-Lysergsäurediäthylamid 217
Azin 43, 175

bakterielle Toxine 481, 484
Bakterientoxine 48
bakteriologische Kampfmittel 72
bakteriologische Waffen 65, 481
BBC 160
Behandlung, sanitäre 93
Benzilate 207

Benzilate der Iminoalkohole 210, 212
Benzilsäure 208
Benzilsäureester 205
Benzylchlorid 140
Bewegungsenergie 78
Binärwaffen 106
biologische Kampfmittel 72
biologische Waffen 65, 481
Bis-(2-bromäthyl)-thioäther 253, 285
Bis-(2-chloräthenyl)-dichlorarsin 308
Bis-(2-chloräthyl)-äther 258, 286
Bis-(2-chloräthyl)-dithioäther 255
Bis-(2-chloräthyl)-sulfon 249
Bis-(2-chloräthylthio)-alkane 253, 287
1,2-Bis-(2-chloräthylthio)-äthan 253, 287
Bis-(1-chloräthyl)-thioäther 254
Bis-(2-chloräthyl)-thioäther 28, 80, 247, 249, 253f., 258, **259**, 285, 287, 304, 334
2,2'-Bis-(2-chloräthylthio)-diäthyläther 249, 253, 255, **286**
Bis-(chlormethyl)-formoxim 319
Bis-(chlormethyl)-thioäther 254
Bis-(2,3-dichlorpropyl)-thioäther 254
Bis-(dimethylamino)-fluorphosphat 462
Bis-(N,N-dimethylamino)-fluorphosphat 382
Bis-(2-jodäthyl)-thioäther 285
2,2'-Bis-(2-jodäthylthio)-diäthyläther 286
Bis-(2-fluoräthyl)-thioäther 285
Bis-(triäthylblei)-fluorphosphat 184
Bis-(trichlormethyl)-kohlensäureester 342
Blaukreuzkampfstoff 29
Blausäure 16, 26, 42, 83, 85, 87, 94, 112, 127, 130, 132, 155, 338, 353, 355, 357, 368, 371f.
bleiorganische Verbindungen 48, 137, 143, 195
Bleitetraäthyl 39, 143
Bleitrialkylverbindungen **181**
Blutgifte 353
Botulinustoxin 50, 57, 481, **484**, 494, 499
Botulinustoxin A 485
Botulinustoxin B 485
Brandgele 367
Brechgas 169
Bromazeton 24, 146
Bromazetophenon 146, 155
ω-Bromazetophenon 154
Brombenzylzyanid 31, 100, 139, 156, **160**, 190
1-Brombutanon-(2) 146, 155
Bromessigsäureäthylester 188
Bromlost 285
Brommethyläthylketon 146
Brompropanon 139, 146, 155
Bromzyan 80, 353, **363**
Bromzyanmethylbenzol 160
BTA 485, 499
BTB 485
BTD 489
BTE 489
Bufotenin 226, **229**
Buntschießen 29
BZ 58, 127, 202, 214, 231, 235, 238

CA 160
Camite 160
Camp Detrick 55, 57
CAP 148
CB 156
CG 338
Chemical Defense Establishment (CDE) 50
Chemical Warfare Association 38
Chemical Warfare Center 49
Chemical Warfare Corps 59, 61
Chemical Warfare Service (CWS) 31, 36, 38, 49, 53
chemische Aufklärung 84, 93, 114f.
chemische Kampfstoffe **71**, 116 (s. auch unter Kampfstoffe)
- Aerolisierbarkeit 88
- Aggregatzustand 127
- allgemeine Eigenschaften 75
- Anwendbarkeit 77, 94, 499
- Anwendungsmittel für 95, 190, 238, 324, 470
- chemische Eigenschaften **98**
- Dampfdruck **77**, 82, 85, 87, 89, 95f., 112, 127
- Einteilung 84, 127
- Einsatz 71
- Entgiftung 240, 325, 349, 372, 472, 500
- Erstarrungspunkt 82

- Gefechtskonzentration 83, 98, 107, 110
- grundsätzliche Wirkungsart 130
- Hydrolyse 100
- hydrolytische Beständigkeit 100
- Lagerbeständigkeit 105
- Lipoidlöslichkeit 88
- Löslichkeit **87**, 94, 96
- pharmakologisch-toxikologische Hauptwirkung 129f.
- physikalische Eigenschaften 76
- Sättigungsdampfdruck 78
- Sättigungskonzentration **82**, 85, 87, 127
- Schmelzpunkt **80**, 96
- Schutz vor – 75, 195, 240, 325, 349, 372, 472, 500
- Seßhaftigkeit 77, **85**, 88
- Siedepunkt **80**, 84, 87, 127
- thermische Beständigkeit 99
- toxische Eigenschaften 107
- Toxizität 108
- Vergiftungsdichte 98
- Viskosität 88, 93, 96
- Wirkungsdauer 77, 81, **85**, 87, 101, 132
- Wirkungseintritt 130

chemische Munition 100
chemischer Aufklärer 76
3-Chinuklidylbenzilat 209, 214
Chlor 165
Chlorameisentrichlormethylester 343
2-Chloräthenylarsinoxid 313
2-Chloräthenyldichlorarsin 251f., 307, **311**
2-Chloräthyl-phenylthioäther 258
4-(2-chloräthylthio)-phenyldichlorarsin 307
Chlorazeton 24
Chlorazetophenon 43, 88, 100, 119, 127, 137f., 141, 146, 155, 165, 185f., 188, 190, 334
ω-Chlorazetophenon 140, 148
Chlorazetophenonmischungen 150
ω-Chlorazetophenonoxim 151
o-Chlorbenzalmalodinitril 156
Chlorbezylidenmalondinitril 127
o-Chlorbenzylidenmalondinitril 137f., 141
2-Chlorbenzyldidenmalondinitril **156**, 190 334
4-Chlorbutyl-phenyläther 258
1-Chlor-2-(2-chloräthylthio)-äthan 259
2-Chlordiäthylthioäther 254
10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin 175
Chlorfluoride 333
Chlorgas 21
Chlorkohlensäuremethylester 334, 345
Chlorkohlensäuremonochlormethylester 24, 140
Chlorkohlensäuretrichlormethylester 25, **343**
Chlormethylchlorformoxim 319
Chlorpikrin 24, 34, 86, 88, 90, 114, 119, 149f., 161, 163, 165, 172, 188, 264, 294, 334, 339, 344
Chlorpropanon 139, 155
Chlorsulfonsäureester 24
Chlortrifluorid 44, 346ff.
β-Chlorvinylarsindichlorid 311
2-Chlorvinyldichlorarsin 311
Chlorzyan 119, 149f., 321, 353f., 363, 371
Cholinesteraseinhibitoren 108
Clarine 215
Clark I 29, 171
Clark II 171
CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung 79
CMPF 430f., 471
CN 148
CNB 150
CNC 150
CNS 150
CR 189
CS 82f., 115, 156, 190
CS-1 157
CS-2 157
ct-Produkt 118

2,4-D 48
DA 171
Dampfdruckdiagramm 89, 91, 93
Dampfdruckerniedrigung **89**, 93
Dämpfe 95
DC 171
DCHF 461
Defense Research Establishment, Suffield (DRES) 61

Defolianten 55
Delysid 220
DFP 48, 50, 93, 120, 264, 377, 379, 382, 386, 459, 463, 467
DH THC 237
Dialkylamino-alkylzyanphosphate 465
Dialkylamino-0-alkylazylphosphate 460
Dialkylbleiverbindungen 143, 181
Dialkylphosphinsäurealkylester 380
Dianisidinchlorsulfonat 21
Diarylhalogenarsine 170
Dibenz(b,f)-1,4-oxazepin 189
Dibromformoxim 319, 321
2,2'-Dichloridäthylsulfid 259
β,β'-Dichloridäthylsulfid 28, 259
Dichlorformaldoxim 320
Dichlorformoxim 168, 249, **320**
Dick 316
Diisopropylfluorphosphat 48
Dimefox 382, 462, **464**
2,5-Dimethoxyamphetamin 234
2,5-Dimethoxy-4-methylamphetamin 231, 234, **235**
Dimethylamino-äthylfluorphosphat 463f.
3-(β-Dimethylaminoäthyl)-indol 228
Dimethylaminoäthylmethylthiolphosphonate 440
3,3-Dimethylbutoxy-(2)-methylphosphoryl-fluorid 423
3-(1,2-Dimethylheptyl)-7,8,9,10-tetrahydro-6,6,9-trimethyl-6-dibenzopyran-1-ol 237
Diphenylaminchlorarsin 143, 170, **175**f., 180
Diphenylarsinchlorid 171
Diphenylarsinzyanid 171
Diphenylbromarsin 174
Diphenylchlorarsin 29, 43, 80, 100, 119, 137, 143, **171**, 180, 316, 344
Diphenylchlorstibin 174
Diphenylfluorarsin 174
Diphenylzyanarsin 82, 137, 143, 171, 180
Diphenylzyanstibin 174
Diphosgen 25f., 29, 84, 86, 137, 161, 165, 172, 264, 335f., 343, 348
Diphtherietoxin 491
Dipropoxy(2)-methylphosphorfluorid 460
Dispersionsaerosole s. Aerosoltypen
Dithiolphosphate 382
Dithiolphophonate 382
Dithiophosphate 382
Ditran **210**
DM 175
DMT 226, 228f.
DOET 235
DOM 234f.
Dosis 110
Dosis, handlungsunfähigmachende **120**
Dosis, kampfunfähigmachende 120
Dosis, letale 116
Dosis, mittlere letale 116
Dosis, niederhaltende 120
Dosis, psychoseauslösende 115
Dosis, tödliche 115
DP 343
Dugway Proving Ground 49, 54
Dysenterie-Neurotoxin 491
Dysregulatoren **202**, 207

E 600 456
E 605 456
ED 316
Edemo 433
Edgewood Arsenal 31, 35f., 49, 53f., 459
EDMM 433
Einwirkungszeit 111, 118, 120
Eisenpentakarbonyl 368, 370
Entgiftung 83, 93, 110, 240, 326, 349, 472
Entgiftungsmittel 99
Entgiftungsmittel, universell wirkende 104
Entgiftungsmittelsysteme 104
Entgiftungsstoff 104
Enzym-Substrat-Komplex 109
Ephedrin 232
Ergine 217
Ergolin 215
Ergotalkaloide 215
Eserin 386
Expositionszeit s. Einwirkungszeit

Flüchtigkeit 77, **82**
Fluoräthanol 48
ω-Fluorazetophenon 154

Fluorchlorformoxim 319
Fluor-Halogen-Verbindungen 44, 346
Fluorkarbonverbindungen 101
Fluorkohlensäurechlorid 337
Fluorphosphonsäurecholinester 428
Fluorphosphorsäurediisopropylester 379
Fluorpikrin 170
Fluortabun 463f.
Fluorverbindungen, organische 48
Fluorzyan 366
Forestite 357
Formylchloridoxim 321
Fort Detrick 49

GB 392, 398, 471
GD 392, 423, 471
Gefechtsanwendung 238, 321, 348, 371, 468
Gefechtskampfstoffe s. Kampfstoffe
Gefechtskonzentration 120
Gelbkreuzkampfstoff 28, 248, 259, 307
Gemische, taktische 88
Genfer Protokoll 37, 41, 64
GF 471
Gifte
– entzündungserregende 129
– Erstickungs- 129
– reflektorische 129
Giftstoff 108
Giftung 110
Giftwirkung 93
G-Kampfstoffe 392
Grünkreuzkampfstoff 25, 307, 338, 343

H 259
Haager Landkriegsordnung 18
HABER-Produkt 118
Halluzinogene 203
halluzinogene Wirkung 203
Halogenakrylnitrile 155
2-Halogenazetylthiophene 148
Halogenderivate der Kohlensäure 336
Halogenfluoride 99
halogenierte aliphatische Arsine 305
halogenierte Chlorkohlensäureester 336
halogenierte Ketone 145
halogenierte Nitroalkane 163f.
halogenierte Oxime 39, **317**, 324
halogenierte tertiäre Amine 305
halogenierte Thioäther 253, 291
Halogenzyane 128, 155, 353, **363**
Haschisch 236
hautschädigende Kampfstoffe s. Kampfstoffe
HD 259, 322, 325
Heeresgasschutzlaboratorium 37
Hexachlordimethylkarbonat 346
Hexankarbonsäurevanillylamid 188
HN 325
HN-1 305
HN-2 305
HN-3 292
Hopkalit 369
HQ 325
HS 325
HT 286, 325
Huntsville Arsenal 49
1-Hydroxy-3-amyl-6,6,9-trimethyl-6-dibenzopyran 236
4-Hydroxy-N,N-dimethyltryptamin 226, 229
5-Hydroxy-N,N-dimethyltryptamin 226, 229

ICt 120
ICt_5 121
ICt_{50} 121
ID 120
ID_{50} 121
IG-Farben 32, 36, 40, 42f., 59
3-Indol-β-dimethylaminoäthan 228
Inhalation s. Aufnahme der Kampf- und Giftstoffe
Inhalationstoxizität 111
Inhibitoren 109
Institut für Aerobiologie 60
Interhalogenverbindungen 336, **346**
intraokular s. Aufnahme der Kampf- und Giftstoffe
Isonitrile 355
Isosystox 448, 450
Isozyanwasserstoff 354

Jodazetophenon 151

Kadmiumoxid 334
Kakodyl 16
Kampfstoffaerosole 96
Kampfstoffanalytik 94
Kampfstoffe (s. auch unter chemische Kampfstoffe)
- allgemeingiftige 129f., **353**, 371f.
- augenreizende 42, 138
- bakterielle Toxin- **484**, 499
- begrenzt strukturmäßige 127
- F- 430
- G- 473
- Gefechts- 75, 114
- hautschädigende 43, 48, 110, 112, 114f., 129, **247**, 252, 321, 322, 326
- kurzwirkende **81**, 84, 132, 190, 333, 353
- langsamwirkende 132, 333
- langwirkende 57, **81**, 84, 107, 132, 323, 378
- lungenschädigende 129, **333**, 336, 348f.
- Nasen- und Rachenreizstoffe 114, 138
- nervenschädigende 110, 129f., 325, 377, 499
- nervenschädigende phosphororganische **377**, 499
- nichtflüchtige 81
- pflanzenschädigende 72
- pflanzliche Toxin- 498
- phosphororganische 48, 51f., 115, 202, 264, 325, 383, 400, 445f., 468, 499
- phytotoxische 48, 55, 61
- Polizei- 115, 189
- potentielle 71, 127, **201**, 225, 305, 322, 333, 348, 357, 378, 383, 430, 433, 445, 457, 463
- psychotomimetische **202**
- psychotoxische 58, 110, 115, 130
- psychotrope **202**, 207
- reizerregende 30f., 42, 56, 110, 114, 129f., 195
- reservestrukturmäßige 127, 333, 353
- schnellwirkende 130, 353
- seßhafte 81
- strukturmäßige 127
- tierische Toxin- **493**
- tödlich wirkende 107, 110, 120, 130
- Toxin- 48, 58, 95, 129, 378, **481**, 500
- V- 53, 59, 81, 83, 87, 94, 101, 104, 432f., 438, 444, 447f., 453, 468, 473, 481
- zeitweilig außer Gefecht setzende 130
- zeitweilig handlungsunfähigmachende 54, 120

Kampfstoffgemische 104
Kampfstoffkonzentration 97
Kampfstoffmischung 90
Kampfstoffmunition 103, 106
Kampfstoffwolke 85
Kannabidiol 236
Kannabinol **236**
Kannabinolderivate **236**
Kapillargifte 252
Kapsaizin 185, 187
Karbamate 386
Karbonylchlorid 338
Ketone, halogenierte 145
Klassifizierung der Toxizität 117
Klop 165
Kohlenmonoxid 39, 108, 342, 367, 371f.
Kohlensäure-bis-(trichlormethyl)-ester 346
Kohlensäuredichlorid 334, 336, **338**
Kondensationsaerosole s. Aerosoltypen
Konzentration, handlungsunfähigmachende **120**
Konzentration, kampfunfähigmachende 120
Konzentration, letale 118
Konzentration, mittlere letale 119
Konzentration, niederhaltende 120
Krötengifte 482

Lakehurst Proving Ground 35
langwirkende Kampfstoffe s. Kampfstoffe
Latenzzeit 130, 132
LC_{50} 119, 121
LCt_{50} 119, 121
LD_{50} 116
letale Dosis s. Dosis
letale Konzentration s. Konzentration
Letalität, relative 482
Levinsteinyperit 281

Lewisit 31, 36, 42, 86, 93, 100, 180, 264, 307f., 311, 315ff. 325, 339
Lewisitiomere 313
Lipoidlöslichkeit 113
Lost 28, 37, 43, 259
Lösungen **87**
Lösungsmittel 87, 94
LSD 58, 115, 203f., 216, 220, 225, 227, 235
LSD-25 220
LSD-Tartrat 221
Luftfeuchtigkeit 101
Lysergide 220
Lysergsäureamid 217
Lysergsäureamidderivate 204, 216
Lysergsäurederivate **215**
Lysergsäurediäthylamid 204, 216, **220**
Lysergsäuremethylkarbinolamid 217

Manganite 354
Marihuana 206, 236
Maskenbrecher 137
Massenvernichtungsmittel, Schutz vor 85
MD 316
Membranen 109
Meskalin 231f., 234
Meskalineinheit 233
Metaboliten 110
Metasystox 449, 451
2-Methoxy-4,5-methylendioxyamphetamin 234
5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamin 234
6-Methoxytetrahydroharmin 205
Methyl-bis-(2-chloräthyl)-amin 292
Methyldichloramin 80, 180, 307, 316
Methyldick 316
Methylfluorazetat 48
Methylfluorphosphonsäurecholinester 426 f.
Methylfluorphsophonsäureisopropylester 379, 398
Methylfluorphosphonsäurepinakolylester 423
Methylfluorphosphonsäure-1,2,2-trimethylpropylester 423
Methylfluorphosphorylcholine 426
7-Methylokten-(5)-karbonsäurevanillylamid 187

α-Methyl-β-phenyläthylamine 233
α-Methyltryptamin 228
mittlere letale Dosis s. Dosis
mittlere letale Konzentration s. Konzentration
Monochlorfluorid 347
Monochlorformoxim 318, **321**
Mortalität 116, 119
Mutterkornalkaloide 215, 220
Mytilotoxin 494

N-Alkyl-bis-(2-chloräthyl)-amine 249, 289, 307
N-Alkylpiperidylphenylglykolate 208, 212
Napalm 367
N-Äthyl-bis-(2-chloräthyl)-amin 305
N-Äthyl-3-piperidyl-phenylzyklopentylglykolat 210
N-Äthyl-2-pyrrolidylmethyl-phenyl-zyklopentylglykolat 210
Nebenwirkungen 110
Nesselstoff 152, **317**
Nesselwirkung 140
Nickeltetrakarbonyl 370
Nitrile 355
Nitroalkane, halogenierte 163f.
M-Nethyl-bis-(2-chloräthyl)-amin 305
N-Methyl-2-hydroxy-2'-chlordiäthylammoniumchlorid 290
N-Methyl-3-piperidylbenzilat 214
N-Methylpiperidyl-phenylglykolate 209, 213
N-Methyl-4-piperidyl-phenyl-zyklopentylglykolat 209
N-Methylpiperidylzyklohexylphenylglykolat 213
N-Methylpiperidylzyklopentylphenylglykolat 213
N,N-Dialkyltryptamine 226
N,N-Diallyltryptamin 228
N,N-Diäthyltryptamin 228
N,N-Dihexyltryptamin 226
2-N,N-Dimethylaminoäthyl-4-indolylphosphat 230
N,N-Dimethylamino-isopropylphosphat 467
N,N-Dimethylamino-0-äthylzyanphosphat 382

N,N-Dimethyltryptamin 226, **228**
N,N-Dipropyltryptamin 228
n-Nonanoylmorpholid 185
Noradrenalin 232
N-Stoff 346

O-Alkyl-alkylphosphonsäurethiolcholinester 438
O-Alkyl-dialkylphosphinat 380
O-Alkylmethylfluorphosphonate 428
O-Alkyl-O-(4-nitrophenyl)-alkylphosphonate 458
O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoalkyl)-alkylthiolphosphonate 432
O-Alkyl-S-(N,N-dialkylaminoäthyl)-alkylthiolphosphonate **438**
O-Äthyl-O-(4-nitrophenyl)-äthylphosphonat 457
O-Äthyl-S-(N,N-diäthylaminoäthyl)-äthylthiolphosphonat 433
O-Äthyl-S-(N,N-diäthylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat 433
O-Äthyl-S-(N,N-diisopropylaminoäthyl)-äthylthiolphosphonat 433
O-Äthyl-S-(N,N-diisopropylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat 433, 471
O-Äthyl-S-(N,N-dimethylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat 433f., 436
O-Äthyl-S-(2,N,N-dimethylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat 381
O-Äthyl-S-(N,N,N-triisopropylammoniumäthyl)-methylthiolphosphonat 438
OCBM 156
O-(3,3-Dimethyl-sek.butyl)-methylfluorphosphonat **423**
O-Isobutyl-O-(4-nitrophenyl)-methylphosphonat 459
O-Isopropyl-äthylfluorphosphonat 430
O-Isopropyl-methylfluorphosphonat 398
O-Isopropyl-O-(N,N,N-trimethylammoniumäthyl)-methylphosphonat 433f.
O-Isopropyl-S-(N,N,N-trimethylammoniumäthyl)-methylthiolphosphonat 434
Okten-(7)-karbonsäurevanillylamid 188
O-Lost 286
O-(N,N-Dialkylaminoalkyl)-alkylfluorphosphonate 469
O-(N,N-Dialkylaminolakyl)-methylfluorphosphonate 426, 431
O-(N,N-Dialkylaminoäthyl)-methylfluorphosphonate 434
O-(N,N-Dimethylaminoäthyl)-methylfluorphosphonat 427, 430
O-(N,N-Dimethylaminoisopropyl)-methylfluorphosphonat 430
O-(N,N-Dimethylaminopropyl)-methyfluorphosphonat 430
O-(N,N,N-Trimethylammoniumäthyl)-methylfluorphosphonat 427
O-(N,N,N-Trimethylammoniumpropyl)-methylfluorphosphonat 430
O,O-Dialkyl-alkylphosphonate 380
O,O-Dialkyl-O-(4-nitrophenyl)-phosphate 458
O,O-Diäthyl-O-(4-nitrophenyl)-phosphat 456
O,O-Diäthyl-S-(2-äthylthioläthyl)-dithiophosphat 456
O,O-Diäthyl-S-(2-äthylthioäthyl)-thiolphosphat 381
O,O-Diäthyl-S-(2-äthylthioäthyl)-thiolphosphat[O,O-Diäthyl-S-(β-äthylmerkapto)-thiophosphat] 450
O,O-Diäthyl-S-(äthylthiomethyl)-dithiophosphat 455
O,O-Diäthyl-S-(2-bromäthyl)-thiolphosphat 448
O,O-Diäthyl-S-(N,N-diäthylaminoäthyl)-thiolphosphat 432f., 446
O,O-Diäthyl-S-(2,N,N-dimethylaminoäthyl)-thiolphosphat 381
O,O-Diisopropylfluorphosphat 80, 460
O,O-Dizyklohexylfluorphosphat 461
organische Fluorverbindungen 48
organische Phosphorverbindungen 43f., 109
O-Salz 43, 148
Oxollost 43
Oxime, halogenierte 39
4-Oxy-3-(β-dimethylaminoäthyl)-indol 229
5-Oxy-3-(β-dimehylaminoäthyl)-indol 229
O-Zyklohexyl-methylfluorphosphonat 431

Paraoxon 456
Parathion 456
PD 316
Pelargonsäuremorpholid 185, 190
Perchlorazetaloxim 321
Perivitin 232
perkutan s. Aufnahme der Kampf- und Giftstoffe
Perkutantoxizität 111
peroral s. Aufnahme der Kampf- und Giftstoffe
Perstoff 343
Pesttoxin 491
Pfeffergas 187f.
pflanzenschädigende Kampfstoffe s. Kampfstoffe
PG 492, 499
Phenarsazinchlorid 175
Phenazylchlorid 148
Phenylalkylamine **231**
Phenylarsine 144
β-Phenyläthylamin 232
Phenyldichlorarsin 43, 180, 264, 307, 311, 316, 322, 325, 339
Plenylglykolate 203, 206f.
Phenylglykolsäure 208
Phenylglykolsäureester 203
Phosgen 23ff., 27, 29, 34, 42f., 80, 85, 101, 111, 114f., 119, 127, 130, 132, 137, 149f., 161, 165, 172, 321, 333f., 336, 338, 343f., 348, 498
Phosgen-Chlor-Gemische 23
Phosgen-Eisenkarbonyl-Gemisch 368
Phosgen-Nebelmittel-Gemische 339
Phosgenoxim 168, 249, 251f., 325
Phosphate 380
Phosphide 367
Phosphinate 380
Phosphinoxide 381
Phosphinsäurealkylester 380
Phosphonate 380
Phosphonsäurealkylester 380
Phosphonsäureester 381
phosphororganische Insektizide 127, 378
phosphororganische Kampfstoffe s. Kampfstoffe
4-Phosphoroxy-N,N-dimethyltryptamin 230
Phosphorsäurealkylester 380
Phosphorsäureester 381
Phosphorsäuretrialkylester 380
Phosphorverbindungen, organische 43f., 109, 322, 386, 445
Phosphorwasserstoff 127, 366, 372
phosphorylierte Thiocholinderivate 432
Phosphorylthiocholine 432, 438
Physotigmin 386
phytotoxische Kampfstoffe s. Kampfstoffe
Pilztoxine 482
Pine Bluff Arsenal 49, 58, 61
Polizeikampfmittel 156
Primärwirkung 110
Prochlerit 281
Propoxy-(2)-methylphosphorylfluorid 398
PS 165
Psilozin 226f., **229**, 235
Psilozybin 229
psychoaktive Substanzen 201
psychoaktive Verbindungen **203**
Psychogifte 58, 101, 115, 130, 132, 238
psychoseauslösende Dosis s. Dosis
Psychotoxika 201
psychotomimetische Substanzen **203**
psychotoxische Kampfstoffe s. Kampfstoffe
psychotrope Kampfstoffe s. Kampfstoffe
Pyrophosphorsäuretetraäthylester 380

RAOULTsches Gesetz 89
Reaktionsaerosole s. Aerosoltypen
reizerregende Kampfstoffe s. Kampfstoffe
Reizgrenze, untere 114
Reizschwelle 114
Resorption 112
Resorptionsgeschwindigkeit 117
Rezeptor 108
Rezeptorverbindungen 108
rezeptorwirksamer Stoff 109
Riot Control Agents 138
Rizin 482, **498**
Rocky Mountains Arsenal 49

Sabotagegifte 57, 72, 75, 101, 107, 116, 223, 248, 292, 304, 355, 482, 493, 498, 499

sanitäre Behandlung 93
Sarin 44, 50ff., 80, 82, 84, 86f., 93f., 101ff., 111, 119, 121, 127, 130, 264, 377, 379, 382, 386, 392, 394, 396, 398, 428f., 430, 433f., 444, 460f., 466, 471f.
Sauerstoffyperit 93, 253, 264, 286
Saxitoxin 482
Schellfischtoxin 494
Schlangengifte 482
Schlittensubstanzen 112
Schmelzpunkterniedrigung **92**
schmerzerzeugende Substanzen 185
Schutzausrüstung 106, 115, 120, 265, 326, 472
Schwefelwasserstoff 353
Schwefelyperit 82, 84, 86ff., 90, 92ff., 101ff., 119, 121, 130, 149, 161, 172f., 248f., 253, 259, 294, 304, 307f., 316, 322, 325, 339, **400**, 460
Schwellendosis 114
Schwellenkonzentration 114
Schwellenwert 114
Schwermetall 108
SEB 492, 499
Senfgas 28, 259
Serotonin 225
Servizio Chimico Militare 40
Sesquiyperit 253, 287
Seßhaftigkeitszahlen 86
Siedepunkterhöhung 92
S-(N,N-Dialkylaminoäthyl)-dialkylthiolphosphinate 448
S-(N,N-Dialkylaminoäthyl)-thionothiolphosphinate 448
S-(N,N-Di-n-propylaminoäthyl)-methylfluorthiolphosphonat 431
Soman 44, 51, 87, 94, 104, 119, 132, 264, 378, 392, 396, 423, 430, 471, 481
Spezialbehandlung 99
Staphylokokken-Enterotoxin 486, 492
Sternutatoren 141
Stickstofflost 43, 292
Stickstofftrioxyfluorid 39
Stickstoffyperit 43f., 48, 92, 99, 101, 292, 316, 322, 326
STP 231, 235
Sublimationsenthalpie 80
Suffield Proving Ground 61
Surpalite 343
S-Yperit s. Schwefelyperit
Systemgifte 446
Systox 101, 448
– Dithio- 456
– Iso- 448
– Meta- 449, 451
– Thiol- 449, 451
– Thiono- 449

T 286
T 46 398
T 144 398
Tabun 44, 86, 104, 119, 355, 377, 382, 386, 464
Tabun A 465
Tabun B 465
taktische Gemische 88
Tammelinsche Ester 426
Taraxein 205
Tarichatoxin 495
TBA 292
Teilchengeschwindigkeit, mittlere 78
Tetanustoxin 481, 486, 489, **491**
Tetraäthalpyrophosphat 377
Tetrachlordinitroäthan **170**
Tetrahydrokannabinol 58
Δ1-Tetrahydrokannabinol 206
Δ^1-Tetrahydrokannabinol 236
Δ^3-Tetrahydrokannabinol 236
Tetram 101, 446
Tetrodotoxin **495**
THC 206
Δ^1-THC 236
Δ^3-THC 236
Thimet 101, **455**
Thiodiglykolchlorid 247
Thiolphosphate 381
Thiolphosphinate 381
Thiolphosphonate 381
Thiol-Systox 449, 451
Thionophosphate 381
Thionophosphinate 381
Thionophosphonate 381

Thiono-Systox 449
Thionothiolphosphonate 382
TMA 233
Tödlichkeitsprodukt 118
Toxine 57, 65, 481
Toxine, pflanzliche 482, 498
Toxine, tierische 482
Toxinkampfstoffe s. Kampfstoffe
Toxizität eines Kampf- oder Giftstoffes 113
Toxizität, Klassifizierung der 117
Toxizität, relative 119
Toxizitätsangaben 110, 113
Tremorin **207**
Trialkylbleisalze 143f., 181
Trialkylbleisulfamide **184**
Trialkylbleiverbindungen 143
Trialkylphosphate 380
Triäthylbleifluorazetat 184
ω,3,4-Trichlorazetophenon 152
1,2,2'-Trichlordiäthyläther 254
Trichlorfluorid 347
Trichlormethylchlorformoxim 319, **321**
Trichlornitromethan 80, 163ff.
2,2',2''-Trichlortriäthylamin 292
β,β',β''-Trichlortriäthylamin 292
Trifluornitromethan **170**
Trilon 46, 144, 398
Trimethoxyamphetamine 233
2,4,5-Trimethoxyamphetamin 233
3,4,5-Trimethoxyphenylaminoäthan 234
3,4,5-Trimethoxy-β-phenyläthylamin 234
1,2,2-Trimethylpropyl-methylfluorphosphonat 423
Tri-n-propylbleimethansulfonamid 144
Triphenylarsin 43, 316
Triphosgen 343, 346
Tris-(2-chloräthyl)-amin **292**, 304f.
Tris-(2-chloräthyl)-ammoniumchlorid **300**, 304
Tris-(2-chloräthenyl)-arsin 308
Tryptamin 204, 225, 228
Tryptaminderivate 204, **225**
Tryptophan 204
TE 494, 499
Überraschungsdosen 120
Ultragifte 117
UNO 57, 63ff.
US Chemical Corps 39
US Army Newport Plant 53
US Chemical Warfare Corps 47, 58
US Chemical Warfare Service 47, 49
Vanillylamide **187**
VE 433
Veratrin 16
Verdampfung **77**
Verdampfungsenthalpie 79, 82
Verdampfungswolke 83
Verdunstung **77**
Vergiftungen 71
VG 433
Vincennite 354
V-Kampfstoffe s. Kampfstoffe
VM 433
Völkerbund 41
VS 433
V-Stoffe s. Kampfstoffe
VX 53f., 115, 117, 127, 130, 132, 378, 432f. 438, 444, 468, 471f., 499
VX-DMS-Gemisch 445
Weckamin 233
Winterlost 264
Xylylbromid 21, 24
Yperit 34, 40ff., 48, 50, 53, 56, 59, 127, 132, 150, 259, 317
Yperite 28
zeitweilig handlungsunfähigmachende Kampfstoffe s. Kampfstoffe
Zellgifte 252
Zyanchlorformoxim 319
Zyanwasserstoff 45, 353, **357**
Zyklohexoxy-methylphosphorylfluorid 431
Zyklon B 45, 338, 354